

Fémes nanoszerkezetek elektrokémiai leválasztása és vizsgálata

- Doktori értekezés -

Neuróhr Katalin

okleveles vegyész

Témavezető: Dr. Péter László, Ph.D.

Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpont

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Komplex Folyadékok Osztály



Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Kémia Doktori Iskola

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Inzelt György

Doktori program vezetője: Prof. Dr. Záray Gyula

2013.

Tartalomjegyzék

Az értekezésben használt jelölések jegyzéke	4
1. Bevezetés.....	7
2. Irodalmi áttekintés.....	9
2.1. Az elektrokémiai fémleválasztás.....	9
2.1.1. Termodinamikai háttér	9
2.1.2. A leválási folyamat sematikus atomi szintű képe	10
2.1.3. Az elektrokémiai fémleválasztás változtatható paraméterei és azok szerepe	12
2.1.4. Az együttleválási típusok osztályozása az ötvözetek összetétele szempontjából	14
2.1.5. Elektrokémiai fémleválasztási módok a vezérelt elektromos paraméter szempontjából.....	16
2.2. A dolgozatban vizsgált anyagcsoportok leválasztásával kapcsolatos előzmények	18
2.2.1. Fe-Ni ötvözetek.....	18
2.2.2. Ni-X (X = Cu, Cd, Sn) ötvözetek.....	21
2.2.3. Multirétegek elektrokémiai leválasztása	22
2.2.4. Fémek adalékanyagok hatása Co/Cu multirétegek szerkezetére	24
2.2.5. Co és Pb együttes elektrokémiai leválasztása	25
2.3. A roncsolásos mélységprofil-analitikai vizsgálatok	26
2.3.1. A mélységi összetétel meghatározásához használt műszeres technikák	26
2.3.2. A porlasztási irány szerepe a roncsolásos mélységprofil-analízisben.....	28
2.4. A mágneses ellenállás	29
2.4.1. A mágneses ellenállás definíciója	29
2.4.2. A mágneses ellenállás ferromágneses fémekben és fémek nanoszerkezetekben	30
2.4.3. Az óriás mágneses ellenállás.....	31
2.4.4. A mért $MR(H)$ görbék dekomponálásának elméleti háttere	31
2.4.5. Elektrolitikus multirétegek és ezek mágneses ellenállása.....	33
3. Célkitűzések	36
4. Mintaelőállítás, kísérleti módszerek.....	37
4.1. Elektrokémiai leválasztáshoz használt cellák és műszerek.....	37
4.2. Mintakészítés fordított mélységprofil-analízishez	38
4.3. Felhasznált vegyszerek és galvánfürdő összetételek	39
4.3.1. Fe-Ni ötvözetek	39
4.3.2. Ni-X (X = Cu, Cd, Sn) ötvözetek	39
4.3.3. Fürdő hőmérsékletének hatása Co/Cu és Co-Ni/Cu multirétegek esetében	40
4.3.4. Különböző ionok hatása Co/Cu multirétegek leválasztására	40
4.3.5. Co-Pb bevonatok	41
4.4. Analitikai vizsgálati módszerek	42
4.5. Fizikai vizsgálati módszerek	43

5.	Eredmények és értékelésük	44
5.1.	Ötvözetek hordozóhoz közeli összetételének vizsgálata	44
5.1.1.	Fe-Ni ötvözetek	44
5.1.1.1.	A Fe-Ni rendszer polarizációs jellegzetességei	44
5.1.1.2.	A mélységprofil-analitikai mérések általános jellemzői	46
5.1.1.3.	Egyenáramú leválasztással készült ötvözetek mélységprofilja	47
5.1.1.4.	Impulzusos leválasztással készült Fe-Ni ötvözetek mélységprofilja	50
5.1.1.5.	A Fe^{2+} koncentráció szerepe	55
5.1.1.6.	A kitöltési tényező szerepe kis Fe^{2+} koncentráció mellett	56
5.1.2.	Elektrokémiai úton előállított Ni-X ötvözetek mélységprofil-analitikai vizsgálata	57
5.1.2.1.	Ni-Cu ötvözetek	57
5.1.2.2.	Ni-Cd ötvözetek	61
5.1.2.3.	Ni-Sn ötvözetek	63
5.2.	Klasszikus multiréteges anyagok	67
5.2.1.	Fürdő hőmérsékletének hatása Co/Cu és Co-Ni/Cu multirétegek esetében	67
5.2.1.1.	Co/Cu multirétegek	67
5.2.1.2.	Co-Ni/Cu multirétegek	71
5.2.2.	Különféle ionok hatása Co/Cu multirétegek leválasztására	73
5.2.2.1.	Ólom mint fémes adalékanyag hatása a Co/Cu multirétegekre	73
5.2.2.2.	Ezüst mint fémes adalékanyag hatása a Co/Cu multirétegekre	77
5.2.2.3.	Bizmut mint fémes adalékanyag hatása a Co/Cu multirétegekre	80
5.3.	Impulzusos leválasztással készült, nem multiréteges anyagok: Co-Pb bevonatok	81
5.3.1.	A Co-Pb rendszer polarizációs jellegzetességei	81
5.3.2.	Elektrokémiai leválasztás állandó polarizációs körülmények mellett	83
5.3.3.	Kétipulzusos leválasztással készített bevonatok	85
5.3.4.	Kétipulzusos leválasztással készült minták tanulmányozása röntgendiffrakcióval	91
5.3.5.	Magnetotranszport mérések	94
6.	Összefoglalás	97
7.	Summary	99
8.	Tézisek	101
9.	A tézisek alapjául szolgáló tudományos munkák, valamint egyéb közlemények	104
10.	Köszönetnyilvánítás	106
11.	Irodalomjegyzék	107

Az értekezésben használt jelölések jegyzéke

Rövidítések, betűszók, indexek

AES	Auger elektron spektroszkópia (Auger electron spectrometry)
AFM	atomerő mikroszkóp (atomic force microscope)
AMR	anizotrop mágneses ellenállás
bcc	tércentrált köbös (body-centered cubic)
CALC	számított (calculated; alsó indexben)
CMA	modulált összetételű ötvözet (compositionally modulated alloy)
CV	ciklikus voltammetria
EDTE	etilén-diamin-tetraecetsav
EQCM	elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (electrochemical quartz crystal microbalance)
FM	ferromágneses
fcc	lapcentrált köbös (face-centered cubic)
G	galvanosztátikus
GD-OES	Glimm kisülési optikai emissziós spektroszkópia (glow discharge optical emission spectroscopy)
GMR	óriás mágneses ellenállás (giant magnetoresistance)
hcp	szoros illeszkedésű hexagonális (hexagonal close-packed)
ICP-AES	induktív csatolású plazma-atommisziós spektroszkópia (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)
L	ligandum
LMR	longitudinális mágneses ellenállás
Me	fém általában
NM	nemmágneses
P	potenciosztátikus
S	telítési (saturation; alsó indexben)
SPM	szuperparamágneses
SCE	telített kalomelelektrod (saturated calomel electrode)
SIMS	szekunder ion tömegspektrometria (secondary ion mass spectrometry)
SNMS	szekunder semleges tömegspektrometria (secondary neutral mass spectrometry)
TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp (transmission electron microscope)
TMR	transzverzális mágneses ellenállás
X	kémiai elem általában
XPS	röntgen fotoelektron spektroszkópia (X-ray photoelectron spectrometry)
XRD	röntgendiffrakció (X-ray diffraction)

Mennyiségek latin betűs jelölései: nagybetűk

E	elektródpotenciál
E°	adott redoxirendszer standard elektródpotenciálja
F	Faraday-állandó (96485 Cmol^{-1})
D	diffúziós együttható
H	mágneses tér
H_s	telítési mágneses tér
I	jelintenzitás (beütésszám/idő)
$L(x)$	Langevin-függvény
M	mágnesezettség; moláris tömeg
MR	mágneses ellenállás (magnetoresistance)
N	rétegpárok száma <i>vagy</i> mágneses tartomány nagysága Bohr-magneton egységben
Q	töltés, felületegységre jutó töltés (felületi töltéssűrűség)
R	elektromos ellenállás <i>vagy</i> egyetemes gázállandó
R_o	zérus külső mágneses térben mért ellenállás
T	impulzushossz <i>vagy</i> periódusidő; hőmérséklet

Mennyiségek latin betűs jelölései: kisbetűk

a	rácsparaméter
c	koncentráció oldatban (molaritás, mol dm^{-3})
d	vastagság, rétegvastagság (multirétegnél), mélység (porlasztásnál)
f	arányossági tényező
h, k, l	Miller indexek
j	áramsűrűség
j_{ON}	impulzusos leválasztás esetén az áramsűrűség az áramimpulzusban
j_{OFF}	impulzusos leválasztás esetén az áramsűrűség az árammentes impulzusban
j_L	határáramsűrűség
k	sebességi állandó általában <i>vagy</i> Boltzmann-állandó
l	távolság (jellemzően a hordozótól vagy a megelőző réteghatártól)
m	meredekség (függvényé)
t	idő
x	a nemmágneses fém móltörtje a leválasztott multiréteg mágneses rétegében
y	móltört a leválasztott anyagban (átlagos érték)
z	töltésszám-változás elektrokémiai reakcióban

Mennyiségek görög betűs jelölései: nagybetű

Θ	szög
----------	------

Mennyiségek görög betűs jelölései: kisbetűk

γ	kevésbé nemes mágneses fém (1) móltörtje a szilárd fázisban az összes mágneses fémre vonatkoztatva: $y_1/(y_1 + y_2)$
ε	cikluskitöltési tényező impulzusos leválasztásnál: $T_{ON}/(T_{ON} + T_{OFF})$
η	áramkihasználás
λ	mágneses momentum vagy röntgensugárzás hullámhossza
μ_B	Bohr-magneton
ρ	sűrűség
σ	kevésbé nemes mágneses fém (1) ionjának koncentrációja az összes mágneses fém ionkoncentrációjára vonatkoztatva: $c_1/(c_1 + c_2)$

Az ötvözetek és keverék jelölésénél kötőjeles, a multirétegek jelölésénél döntött vonalas írásmódot alkalmaztam. Az elektrokémiai leválasztásoknál a fürdőváltást // karakterekkel jelöltem.

1. Bevezetés

“A tudomány izgalmas kaland.
Ajtókat nyitogatunk, keressük az igazságot,
s egyszerre ott van előttünk, mint mesebeli kincs,
a maga kézzelfogható, tündöklő valóságában.”

(Kosztolányi Dezső)

Napjainkban a nanotechnológia egyre fontosabb szerepet kap. A nanoszerkezetű anyagok előállítása és vizsgálata a tudomány fontos feladata, ugyanis ezen anyagok kutatása során fény derült rá, hogy a makroszkopikus méretű anyagokban lejátszódó alapvető fizikai-kémiai folyamatok a nanoszerkezetű anyagokban más módon mennek végbe. A nanotechnológia robbanásszerű megjelenése új távlatokat nyitott a tudományos életben, az eddig érvényben lévő szemléletmód gyökeresen megváltozott.

A nanotechnológia első említésének időpontja pontosan ismert: 1959. december 29-én, az ekkor már Nobel-díjas tudós, Richard Feynman előadást tartott az amerikai fizikusok éves találkozóján a California Institute of Technology-n *There's Plenty of Room at the Bottom* címmel [1]. Az előadás az anyagkészítés kisebb távolságskálán történő szabályozásának problémájáról szólt, megjósolva, hogy egy napon a tudomány segítségével képesek leszünk egy egész enciklopédia tartalmát egyetlen tűhegyre felírni. Az ismert fizikai törvényekből extrapolálva egy olyan technológiát képzelt el, amely a természet alapvető folyamatát követné, nanoobjektumok építését atomról atomra, molekuláról molekulára. A témában az első tudományos értekezés 1981 szeptemberében készült [2, 3]. Azóta a nanoobjektumok előállításával, felfedezésével kapcsolatban megjelent számos tanulmány megerősítette ezt a jóslást, hiszen napjainkban már arra is lehetőségünk nyílik, hogy a kívánt nanostruktúrájú anyagot előzetes számítások alapján akár atomi szinten építsük fel.

A nanotechnológia eddig ismeretlen felhasználási területeket tett elérhetővé, és forradalmi változáson mentek át a nanotechnológiával kezelt felületek, anyagok tulajdonságai. Ilyen tulajdonságok többek között a fényáteresztés, a karcolás- és kopásállóság, az elektromos vezetés és a korrózióval szembeni ellenállás. Ezekből az új anyagokból a mindennapokban használatos számos terméket is gyártanak már, úgymint eső- és szennyeződéstaszító ruházat, nedvességnek ellenálló napvédőszer, sebtapasz antibiotikus tulajdonságokkal stb.

Doktori értekezésem témájából kifolyólag a nanotechnológia egyik legfontosabb területe számomra a nanoskálájú tartományban történő elektrokémiai fémleválasztás.

Az MTA Wigner SZFI Fémkutatási Osztályán (2013 januárjától Komplex Folyadékok Osztály) két évtizede foglalkoznak elektrokémiai úton előállított mágneses/nem-mágneses fémek multirétegek

szervezetének, mágneses és elektromos transzport tulajdonságainak vizsgálatával. Elektrokémiai úton történő fémleválasztással előállítottak már számos különleges tulajdonságú fémeket és fémötvözeteket (például Ni-P amorf ötvözeteket [4], nanokristályos nikkelt [5] és kobaltot [6]), valamint mágneses/nem-mágneses rétegpárokból felépített multirétegeket (Ni-Cu/Cu [S6, 7, 8], Co-Cu/Cu [9-12], Co-Ni-Cu/Cu [13, 14]).

Elektrokémiai módszerrel a multirétegek egyes rétegeinek vastagságát nanométeres tartományban lehet szabályozni, a Faraday törvényből számolt nominális rétegvastagságok jól egyeznek a közvetlen szerkezetvizsgálatok eredményeivel. Ez azt jelzi, hogy a nanoskálán történő mintakészítés folyamata pontosan szabályozható, és ezáltal lehetőség nyílik ezen anyagok fizikai tulajdonságainak vizsgálatára az előállítási paraméterek függvényében. A mágneses/nem-mágneses multirétegekben figyelhető meg az ún. „óriás” mágneses ellenállás (GMR) jelensége. A jelenség 1988-ban történt kimutatását – ami Grünberg [15] és Fert [16] egymástól független felfedezése volt – 2007-ben fizikai Nobel-díjjal jutalmazták. Tehát a szerkezeti paraméterek vizsgálatán túl fontos cél a mágneses és magnetotranszport tulajdonságok tanulmányozása is ezen anyagcsoport esetén.

Fémnanoszerkezetek hordozóhoz közeli zónájának vizsgálatából fontos összefüggéseket állapíthatunk meg a leválasztás folyamatáról, valamint a leválasztott anyag mélységprofiljáról. Mindezek mellett többet megtudhatunk az ötvözetek hordozóhoz közeli zónájáról is, aminek leválása a leválasztás tranzienst szakaszába esik. Csoportunk (Elektrolitikus Nanoszerkezetek Csoport) az elektrokémiai fémleválasztással készült minták mélységprofil-analízisére olyan mintakészítési eljárást dolgozott ki, mellyel a minta a hordozótól elválasztható, így a vizsgálat kiindulási felülete elegendően sima. Ezáltal a mélységprofil-analízis a hordozóhoz közeli zóna összetételi változásait a legérzékenyebben tudja leképezni. Eddig Ni-Co és Fe-Co-Ni ötvözetek [17] és Co-Ni-Cu/Cu multirétegek [13] leválasztásának tranzienst jelenségeivel foglalkoztak, ezt a munkát folytattam a Fe-Ni, Ni-Cu, Ni-Cd és Ni-Sn ötvözetek vizsgálatával.

Dolgozatomban először ismertetem az általam vizsgált anyagcsoportok leválasztásával kapcsolatosan a szakirodalomban eddig megjelent közleményeket, különös tekintettel a lehetséges továbblépési lehetőségekre. A következő fejezetben összefoglalom az általam végzett kutatás motivációját és célkitűzéseit. Ezt követi a kutatás és az eredmények részletes bemutatása, a magyar és angol nyelvű összefoglaló, melyet eredményeim tézisszerű összefoglalásával zárok. A felhasznált irodalom a dolgozat végén található.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az elektrokémiai fémleválasztás

1805-re tehető az elektrokémiai úton történő fémleválasztás kezdete. Ekkor készítette az első fémbevonatot Luigi Brugnatelli [18], aki ezüst tárgyakra finom aranybevonatot választott le. A század közepére a nikkel-, bronz-, ón- és cinkbevonatokat már az ipar is alkalmazta. Napjainkban újabb fellendülés tapasztalható, az iparban számos felhasználása mellett például integrált áramkörökhöz, különböző optikai bevonatokhoz készítenek elektrokémiai úton leválasztott fémbevonatokat, valamint különböző multiréteges szerkezeteket gyártanak ezen módszerrel.

2.1.1. Termodinamikai háttér

Az elektrokémiai fémleválasztás tipikus heterogén kémiai reakció. Az elektródreakció potenciálja függ a folyamatban részt vevő anyagok aktivitásától, rögzített elektródpotenciál esetében pedig a kialakult egyensúlyi aktivitások függnek a beállított potenciáltól. A redoxirendszerek redukáló-, ill. oxidálóképességét a reakció standardpotenciáljával jellemezhetjük, a reaktánsok és termékek aktivitásától való függést pedig a Nernst-egyenlet adja meg (1):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (1)$$

ahol E az elektródpotenciál, E^0 az adott redoxirendszer standardpotenciálja, R az egyetemes gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, z a töltésszám, F a Faraday-állandó, a_O és a_R pedig a redoxireakcióban részt vevő oxidált, illetve a redukált speciesz aktivitása.

Annak megítélésében, hogy adott feltételeknél milyen reakciók mehetnek végbe egy heterogén elektrokémiai rendszerben, nagy segítséget nyújtanak az elektrokémiai egyensúlyi diagramok, az úgynevezett Pourbaix-diagramok, melyek az elektród egyensúlyi potenciálja és az adott reakcióban részt vevő komponensek aktivitása közötti összefüggést írják le. Megmutatják, hogy az egyes fázisok milyen potenciál- és pH tartományban stabilak. Tekintettel a víz mint oldószer meghatározó szerepére, a gyakorlatban használt Pourbaix-diagramok elméleti számítások alapján csak vizes közegre készültek el. A diagramok jellegzetes potenciál-pH tartományai szerint az elektrokémiai fémleválasztás szempontjából három esetet különböztethetünk meg:

- Ha a fém stabilitási tartománya a víz stabilitási tartományán belül esik, a fém leválhat. Ez az eset figyelhető meg például a réz és az ezüst leválasztásánál.
- A legtöbb olyan fémnek, amelyiket a galvánteknikában ma is elterjedten alkalmaznak (Sn, Ni, Co, Pb, Cd), az elemi módosulata olyan potenciál-tartományban stabil, ami a víz stabilitási tartományán kívül esik. Ebben az esetben a leválasztás során hidrogénfejlődés

tapasztalható az oldószer bomlásának következtében. Ezen fém/fémion rendszerek standardpotenciálja rendszerint nem kisebb, mint -0,8 V.

- Túl negatív ($E^0 - 0,8$ V) standard potenciál esetén vizes oldatból nem választható le fém, ezeket szerves oldószerekből, ún. ionos folyadékokból vagy olvadékokból lehet csak leválasztani, pl. Li és Al esetében.

Bizonyos fém/fémion rendszerek standardpotenciálja alapján az elektrokémiai fémleválasztás problémamentesnek tűnik, azonban a fémbevonat elektrokémiai úton nehezen választható le, melynek nemcsak termodinamikai, hanem kinetikai okai is lehetnek. Ez figyelhető meg a ruténium leválasztása esetében, ugyanis a ruténium sói csak viszonylag magas hőmérsékleten redukálhatóak fém ruténiummá.

A leválasztás lehetősége akkor is módosul, ha az adott fém ionja nem hidratált formában, hanem komplexként van jelen az elektrolitoldatban. A fémion-redukció folyamatát komplex ionnal a következő egyenlet írja le:



ahol Me a fémre, L a ligandumra utal.

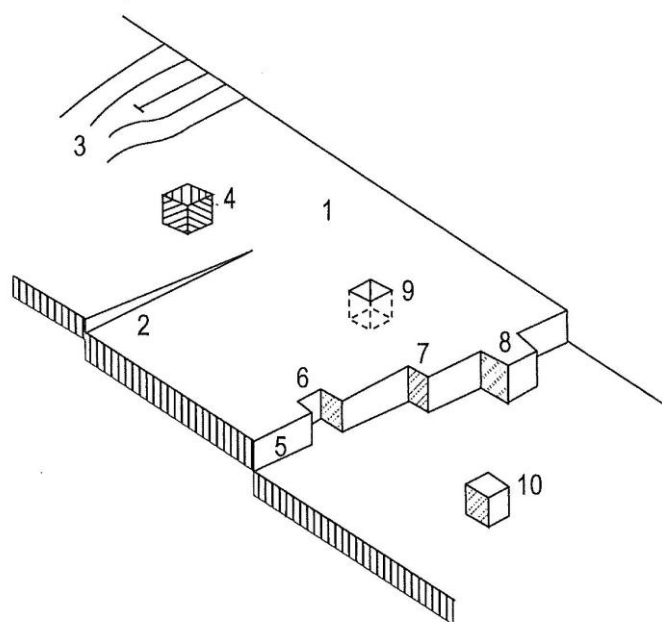
A komplex elektród elektródpotenciálját leíró egyenlet (3) az (2) egyenletre felírva:

$$E = E_{\text{MeL}_v^{(z-\nu n)+} / \text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{MeL}_v^{(z-\nu n)+}}}{a_{\text{L}^{n-}}^{\nu}} \quad (3)$$

ahol E az elektródpotenciál, E^0 az adott redoxirendszer standardpotenciálja, R az egyetemes gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, z a töltésszám, F a Faraday-állandó, a logaritmus számlálójában lévő kifejezés a komplex fémion aktivitása, míg a nevezőjében lévő kifejezés a ligandum aktivitása. A fém leválási potenciálja komplexből mindig negatívabb, mint komplexképző nélkül lenne. Komplexképződéssel járó esetekre új potenciál-pH diagramok kidolgozása szükséges a komplexképződési egyensúlyok figyelembe vételével.

2.1.2. A leválási folyamat sematikus atomi szintű képe

Elektrokémiai úton történő fémleválasztás esetében fontos figyelembe venni a hordozó, azaz a katód felületének változását. Adott fém azonos anyagú hordozóra történő elektrokémiai fémleválasztása esetében a felületen már ott lévő kristályok tovább növekedhetnek. A felületen lévő, esetleges pontthibákat tartalmazó kristály felületének jellegzetes atomi helyeit sematikus az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra: Egy fémkristály felületi atomi pozícióit bemutató ábra. 1: fémkristály felülete (terasz), 2: csavardiszlokáció, 3: éldiszlokáció, 4: oldott ion, 5: egy atomrétegből álló lépcső, 6: egyatomos vakancia a teraszlépcső mentén, 7: sarokpozíció vagy félkristály-pozíció (kink) 8: lépcső-adatom, 9: vakancia a felületi kristálylap oldattal érintkező helyén, 10: adatom (a felületi kristálylapon lévő, más atomokkal körbe nem vett atom). [19, 20].

Egyensúlyhoz közeli esetekben a fémkristályok növekedésének folyamata úgy zajlik, hogy a kristálylapon a teraszlépcsőkkel nem szomszédos pozícióba kerülő fématomok (adatomok) a felületen diffundálnak, és energetikailag kedvező pozíciót igyekeznek elfoglalni. Az újonnan odakerülő fématomok leggyakrabban a félkristály-pozíciókat vagy a sarokhelyeket részesítik előnyben. Az így létrejövő új elrendeződés pontosan olyan, mint a megelőző, csak eggyel több atom van az él mentén. Ez a típusú növekedés egyensúlyhoz közeli kristálynövekedésnél figyelhető meg.

A fémkristályok növekedését leíró másik jellegzetes kép a nem hibamentes esetre vonatkozik. Ekkor a növekedés egy, a felületet metsző csavardiszlokáció mentén valósul meg.

A leválási-oldódási egyensúlytól távoli, nagy sebességű leválási folyamatoknál nagy felületi adatom koncentráció jön létre a felületen és ez további kristályok létrejöttét (új kristálygócok képződését) segíti elő. Ezen folyamatok során meghatározó tényezők a felületi adatom koncentráció és a stabil növekedésre képes minimális gócméret.

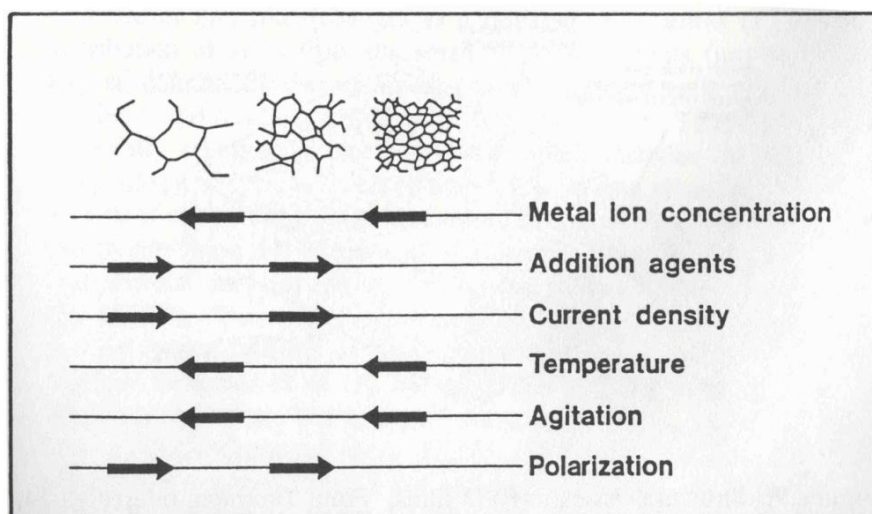
Elektrokémiai fémleválasztás esetében adott fém leválasztása általában nem a leváló fémrel azonos minőségű hordozóra történik. Ekkor ritka eset az, hogy jól illeszkedő fémrács keletkezhesen a hordozón. A leválasztási folyamat elején stabil növekedést biztosító kiindulási fémkristály gócnak kell létrejönni, ez azonban többletenergia befektetéssel jár. A növekedés

annál nehezebben indul meg, minél nagyobb a szerkezeti eltérés a hordozó és a leválasztandó fém között. A gócképződés alaptípusai a következők:

- Volmer-Weber féle leválasztási mechanizmus esetében az adszorbeáló fém kötési energiája az idegen hordozón kisebb, mint az adszorbeálódó fém kötési energiája azonos minőségű hordozón. Ekkor a hordozón háromdimenziós szigetek növekednek, amelyek a teljes felületet laterális irányú összenövesséssel fedik be.
- Az adszorbeáló fém kötési energiája az idegen hordozón nagyobb, mint az adszorbeálódó fém kötési energiája azonos minőségű hordozón. Ennek a típusnak két alfajtája van:
 - Frank-van der Merwe-féle monorétegről monorétegre történő növekedési mód (layer-by-layer growth mode). Ez az eset akkor lép fel, ha a hordozó és a leváló fém atomjai megközelítőleg azonos méretűek. Ekkor a kristályok növekedése a hordozóra epitaxiális jellegű.
 - Stranski-Krastanov-féle rétegnövekedés akkor áll elő, ha a hordozó és a leváló fém atomjainak mérete lényegesen eltér. Ez vegyes növekedési módhoz vezet: az első atomsor növekedését követően a monoréteges növekedés nem tud folytatódni, hanem háromdimenziós szigetek kezdenek nőni a monoréteggel borított felületen.

2.1.3. Az elektrokémiai fémleválasztás változtatható paraméterei és azok szerepe

Elektrokémiai fémleválasztás esetében az egyes paraméterek értékének jellegzetes tartományokba történő megválasztásával befolyásolható a leválasztott anyag szerkezetét. A 2. ábra szemlélteti az elektrokémiai leválasztás során a kísérleti körülmények változtatásának hatását a leválasztott fém szemcseméretére. A jelenségekört elsőként leíró J. W. Dini az eredeti forrásban [21] a fémionkoncentráció, az adalékanyagok, az áramsűrűség, a hőmérséklet, a keverés és a polarizáció hatását tárgyalta a fémbevonatra. Ezek közül az áramerősség és a potenciál egymás függvényei, nem számítanak két külön független változónak.



2. ábra: A leválasztás során alkalmazott kísérleti körülmények változásának hatása a leválasztott fém szemcseméretére [21].

Minden olyan hatás, ami a felület közelében a fémion koncentrációt növeli, nagyobb kristályok növekedésének kedvez. Triviális, hogy magának a fémion koncentrációnak a növelése is ebbe az irányba hat, de a hőmérséklet és a konvekció intenzitásának növelése szintén növeli a fémionok transzportsebességét és csökkenti a fémleválasztás által okozott koncentráció-változást a felületen állandó áramsűrűség mellett. Azok a hatások, melyek a felület közelében az oldatban a fémion-koncentrációt csökkentik, a szemcseméret csökkenése irányába hatnak. Ez történik akkor, ha a fémleválás sebessége nő, akár az áramsűrűség, akár a katódos polarizáció növelése által.

Az adalékanyagok jelenléte nem illeszkedik bele ebbe a szabályszerűségbe. Összefoglaló néven adalékanyagnak nevezzük azokat az anyagokat, melyek, a tapasztalatok szerint a jellemző fémion-koncentrációnál lényegesen kisebb koncentrációk esetén is befolyásolhatják a keletkező bevonat valamely tulajdonságát. Ezek kémiai szerkezetüket tekintve kevés hasonlóságot mutatnak egymással. Az adalékok között vannak tenzidek, polimerek, heteroatomot tartalmazó szerves vegyületek és szerves savak. Az adalékanyagok jelenléte a leválást gátoltabbá teszi, azaz azonos polarizáció mellett az áramsűrűség rendszerint csökken. Adalékanyagok hatására a leválasztás során változik a gócképződés és gócnövekedés sebességének viszonya. A fémleválás gátoltá válik, megnő az adatomok koncentrációja, ami az új kristály képződésének valószínűségét növeli. Tehát az adalékanyag hatása a leválasztott fém szemcseméretére a kristálméret csökkenésének irányába hat. Fontos megemlíteni, hogy az adalékok felületen történő megkötődésének ugyanazok a preferált szerkezeti pontjai, mint a közel egyensúlyi kristálynövekedésnek.

A 2. ábránál összetettebb képet nyújt a fémleválasztást befolyásoló hatásokról a 3. ábra. Winand [22] ezen ábrázolási módja azonban újszerűsége ellenére nem teljes mértékben általánosítható. Célszerűbb lenne a j/j_L dimenziómentes hányadost választani változóként (ahol j_L a fémion leválásának határáramsűrűsége), ugyanis különböző fémionok transzportegyütthatói lényegesen különbözők lehetnek, ami a határáramsűrűséget nagyban meghatározza. A 3. ábra jól tükrözi azt a tényt, hogy a fémionok elérhető legnagyobb transzportsebessége az oldatban első közelítésben arányos a koncentrációval. A függőleges tengelyen szereplő inhibíciós hatás mértéke mérési utasítással nem definiált fogalom, csak tapasztalati, utólag megállapított. Fél-kvantitatív közelítéssel úgy lehet jellemezni, hogy minél erősebben kötődik a felülethez az adalékanyag, minél nagyobb az adalékanyag molekulája és minél nagyobb a koncentrációja, annál nagyobb lesz az inhibíciós hatás.

Adott fürdőből kapott bevonatok felületi érdessége a bevonat vastagságával általában nő. Már Schwarzscher is említést tesz arról összefoglaló munkájában, hogy jelentős kísérleti bizonyíték van arra, hogy az elektrokémiai leválasztással készült vékonyréteg-filmek érdességét egyes paraméterek befolyásolják [23]. A felületi érdesség növekedésének üteme elektrokémiai fémleválasztás során rendszerint gyorsabb, mint fizikai módon történő fémleválasztás, azaz párologtatás vagy porlasztás esetében.

		$J / C MeZ+$					
		Very low	Low	Medium	High	Very high	
Inhibition intensity	Very low	No deposit or Fl or screw dislocation No nucleation increasing N c, 2	 increasing N c, 2	 N c, 2	Fl dendrites increasing N c, 3	Fl powder increasing N c, 3	
	Low	 increasing N c, 2	 increasing N c, 2	 N c, 2	Fl or increasing N c, 3	Fl powder or UD if bad crystallization increasing N c, 3	hydrogen evolution or
	Medium	 increasing N c, 2	 increasing N c, 2	Z or FT N c, 2	FT N c, 3	UD N c, 3	discharge of another ion
	High	Z N c, 3	FT N c, 3	FT N c, 3	UD N c, 3	UD in powder N c, 3	
	Very high	FT N c, 3	UD increasing N c, 3	UD increasing N c, 3	UD increasing N c, 3	hydrogen evolution or discharge of another ion increasing N c, 3	

3. ábra: A leválasztás során alkalmazott kísérleti körülmények változásának hatása a leválasztott fém szemcseméretére és a bevonat morfológiájára kétdimenziós ábrázolásban [22]. Az ábra jelölései a Fischer által leírt 5 növekedési módot követik [24]. (Az angol rövidítések feloldása: **FI** field orientated isolated crystals type, **BR** basis-orientated reproduction type, **Z** twinning intermediate type, **FT** field orientated texture type, **UD** unorientated dispersion type).

2.1.4. Az együttleválási típusok osztályozása az ötvözetek összetétele szempontjából

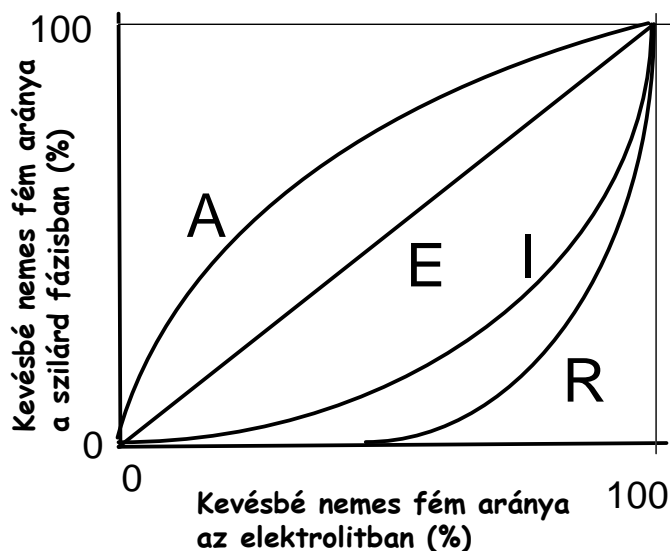
Ezen fejezetben egy bonyolultabb jelenséget, az ötvözetleválasztást részletezem. Ebben az esetben már több elemi komponens szükséges, ellentétben a 2.1.1-2.1.3. fejezetekben leírtakkal. Ötvözetek leválasztásának megértéséhez célszerű először az egyes együttleválási típusokat összefoglalni, melyek ma is használatos rendszerezését Brenner [25] az 1960-as évek elején dolgozta ki az együttleváló fémek egymáshoz viszonyított nemessége alapján.

A fémek nemesség szerinti sorba rendezése az adott fémion/fém rendszer standard hidrogénelektrodhoz viszonyított potenciálja alapján történik. Az ötvözetképződésre való hajlam annál erősebb, minél kisebb a fémek leválási potenciáljainak különbsége (ami kinetikai okok miatt lényegesen negatívabb lehet az adott fém/fémion rendszer egyensúlyi elektródpotenciáljánál).

Az együttleválási típusok tapasztalati csoportjai a következők:

- egyensúlyi együttleválás,
- normális (reguláris) együttleválás,
- irreguláris együttleválás,
- anomális együttleválás,
- indukált együttleválás.

Az együttleválási típusok jellegzetes összetételi görbéi egyetlen grafikonon ábrázolhatók az indukált együttleválás kivételével (4. ábra). A grafikonon a vízszintes tengelyen a kevésbé nemes fém ionjának részarányát tüntettem fel az összes reaktív fémion koncentrációra vonatkoztatva az oldatban, míg a függőleges tengelyen ugyanezen fém móltörtje szerepel a levált anyagban. Az ötvözetleválasztás során változtatható technikai paraméterek száma igen nagy, például a leválási potenciál vagy az áramsűrűség, az egyes fémionok koncentrációja, a hőmérséklet, a keverési sebesség stb. Ahhoz, hogy az együttleválási folyamatok jellegét meghatározzuk, célszerű bizonyos egyszerűsítéseket végezni. Ezért az adott fém pár viselkedését olyan körülmények között vizsgáljuk, hogy az egyedüli változó a fémionok aránya legyen a fürdőben, miközben a teljes fémion-koncentráció és az összes egyéb kísérleti körülmény változatlan. Az egyes pontok a diagramon más-más fürdőösszetételekből kaphatóak meg, különböző kísérletek eredményei.



4. ábra: Együttleválási típusok, ahol A az anomális, E az egyensúlyi, I az irreguláris és R a reguláris együttleválási típus.

*Egyensúlyi (E) együttleválás*ról akkor beszélhetünk, ha a fémek oldatbeli ionaránya megegyezik a leváló anyag atomkoncentrációjával. Ez a leválási mód igen ritka, egyes Cu-Bi ötvözeteknél mutatták ki.

Normális, azaz reguláris (R) együttleválás esetében a nemesebb fém addig válik le, míg az adott fémion transzportja elegendő a teljes áramsűrűség kihasználásához. A kevésbé nemes fém egészen addig nem választható le az oldatból, míg el nem érünk egy meghatározott küszöbértéket a kevésbé nemes fém oldatbeli ionkoncentrációjában. Azaz a kevésbé nemes fém csak olyan ionarányok mellett válik ötvöző elemmé, amikor már a nemesebb fém ionjainak transzportsebessége kevés a teljes áramsűrűség kihasználásához. A kevésbé nemes fémion részarányának növelésével állandó áramsűrűség mellett a leválasztáskor mérhető potenciál is egyre negatívabb lesz. Ilyen módon válnak le pl. a Co-Cu, Co-Pb, Cu-Ni, Ni-Ag és Co-Ag rendszerek.

Ezzel szemben *irreguláris (I) együttleválás* esetében a kevésbé nemes fém bármilyen kis koncentrációban van jelen az oldatban, mindig együtt válik le a nemesebb fémrel. Nagy negatív

elegyedési entalpiával rendelkező fém párok esetében gyakori, tipikus példái a Zn-Cu ötvözetek [26].

Anomális (A) együttleválás esetében az együttleválás hajtóereje nagymértékben hasonló, mint irreguláris ötvözetleválás esetében [27]. A különbség csak annyi, hogy a kevésbé nemes fém jobban feldúsul az ötvözetben, mint ahogyan az oldat összetétele alapján várható lenne. Ez a leválási mód a Fe, Co, Ni és Zn egymással képzett ötvözeteinél fordul elő [28], de ebbe a csoport tartozik a Ru-Co ötvözetek leválása is [29]. Az anomális együttleválás kinetikai leírása igen bonyolult, rendszerint különböző fémionokból álló vegyes köztitermékeket is feltételeznek.

Indukált együttleválás akkor lép fel, ha az egyik fém leválasztása önmagában az adott fürdőből a másik fém távollétében nem lehetséges, kizárólag az ötvöző egyidejű leválasztása során. Indukált együttleválást mutató tipikus fém pár pl. a Fe-Ga [30]. Ebben a csoportba tartoznak a vas csoport elemeinek oxoanionból leváló korai átmeneti fémekkel képzett ötvözetei is ({Fe, Ni, Co}-{W, Mo}) [31].

2.1.5. Elektrokémiai fémleválasztási módok a vezérelt elektromos paraméter szempontjából

A következőkben a mintakészítéshez általam használt elektrokémiai fémleválasztási típusokat, az egyenáramú és az impulzusos leválasztást mutatom be.

Általános szóhasználatban egyenáramú leválasztásnak nevezik az állandó árammal és az állandó potenciállal történő leválasztást is, azonban szigorúan véve ha egyenáramú leválasztásról van szó, akkor az galvanosztátikus, vagyis állandó árammal történő leválasztást jelent. A továbbiakban csak az utóbbi értelemben vett egyenáramú leválasztást tárgyalom. A leválasztás során a katód környezete a leválasztandó fém ionjára nézve egy idő után részlegesen kiürül, így a leválás sebessége behatárolt a fémion transzportjának sebessége által.

Tehát *egyenáramú leválasztás* esetében a leválasztás állandó árammal történik. Az állandó áramból következően a reagáló fémion koncentrációjának gradiense állandó a katód körül. Az egyenáramú leválasztás korlátja, hogy a munkadarab alakját a leváló fém nem követi pontosan, és a kiemelkedő területeken a bevonat lényegesen vastagabb lesz, mint az üreges részeken.

Impulzusos leválasztás esetében rövid idejű, általában néhány ms hosszúságú áramimpulzusokat alkalmaznak. Ezeket az áramimpulzusokat valamivel hosszabb árammentes szünetek követik. Ez a módszer azért előnyös, mert az áramimpulzusok néhány ms ideje alatt a katód környezete ugyan kiürül, de ez a kiürülés csak egy szűk oldatrétegre vonatkozik, míg a hosszabb ideig tartó árammentes szakaszokban van idő rá, hogy a katód környezetében ismét visszaálljon a fémion koncentráció az eredetihez közeli értékre.

Klasszikus impulzusos leválasztás alkalmazása esetén [32-34] a szemcseméret megváltoztatása érdekében az impulzus hosszát és az áramerősséget úgy választják meg, hogy a gócképződési sebesség nagy legyen, de az anyag szemcséi ne növekedjenek számottevő mértékben a létrejöttüket követően. Ehhez karakterisztikus impulzusidő tartozik, ami vizes közegben 1-100 ms közötti érték.

Az egyes leválasztási típusok tulajdonságaiból következik, hogy az impulzusos leválasztás során alkalmazott áram sokkal nagyobb lehet, mint az egyenáramú leválasztás esetében. Azonban az átlagos áramsűrűség a teljes periódusra számítva nem lehet nagyobb, mint egyenáramú leválasztásnál. Impulzusos leválasztás alkalmazásával a leválasztott réteg sajátságai javíthatóak, mivel ebben az esetben laterálisan egyenletesebb vastagságú felületű bevonatot kaphatunk a kiürülési zóna másféle jellege miatt. Megfigyelhető továbbá egy szemcsefinomodás is, ami adalékanyagokkal akár a nanokristályos jelleg eléréséig is fokozható, ugyanis impulzusos leválasztás esetében a rövid idejű nagy sebességű leválás során megnő a felületen az adatomok koncentrációja, ami által a kristálynövekedés helyett a gócképződés lesz a domináns folyamat.

Kétipulzusos leválasztási módszerek esetében az áramerősség vagy a potenciál valamilyen modulációja történik: az egyik impulzus során az áramerősség nagy, míg a másik impulzusban kis érték, függetlenül attól, hogy az egyes impulzusok során a fémet galvanosztátikus (G) vagy potenciosztátikus (P) körülmények között választjuk le. Ezen leválasztási módot alkalmazva egyetlen elektrolitoldat felhasználásával modulált összetételű ötvözetet (compositionally modulated alloy, azaz CMA), multiréteget állíthatunk elő. Ha modulált összetételű anyagok esetén a rétegeket alkotó fémeket lehetőleg tiszta formában szeretnénk megkapni, akkor a reaktánsok koncentrációinak nagyon eltérőnek kell lenniük, ez viszont kihat a fémionok leválasztásának diffúziós határáramsűrűségére is. Azon multiréteges anyagoknál, melyeket csoportunkban készítünk, nem a klasszikus impulzusos módszernél említett időhatárok az irányadók, ugyanis néhány nm vastag rétegeket választunk le egymásra. A nagy koncentrációban jelen lévő fémre ez az érték 50-400 ms, míg a kis koncentrációban jelen lévő nemesebb fémre 5-50 s. Annak megállapítása, hogy melyik fémet melyik impulzusban célszerű leválasztani, az adott fém/fémek elektrolitjából felvett ciklikus voltammogram alapján tudjuk meghatározni.

A kétipulzusos leválasztásnak négy típusa lehetséges; a G/G, a P/P, a G/P és a P/G módban történő leválasztás, ahol G a galvanosztátikus, azaz áramkontroll mellett történő leválasztás, P a potenciosztátikus, azaz állandó potenciál mellett történő leválasztás rövidítése. G/P és P/G mód esetében olyan műszer szükséges, ami képes gyorsan váltani a leválasztási módszerek között [35, 36].

2.2. A dolgozatban vizsgált anyagcsoportok leválasztásával kapcsolatos előzmények

2.2.1. Fe-Ni ötvözetek

Fe-Ni ötvözetek előállítására széles körben használt módszer az elektrokémiai úton történő fémleválasztás, a témával foglalkozó első összefoglaló tanulmány már 1962-ben megjelent [37]. A vas-nikkel ötvözeteket elterjedten használják speciális mechanikai, kémiai és fizikai tulajdonságaik miatt. Fontosságuk főleg mágneses tulajdonságaiknak köszönhető, leginkább adattároló és memória eszközökben, számítógépekben van szerepük.

A Fe-Ni ötvözetek elektrokémiai úton történő előállítása esetén a két fém anomális módon válik le egymás mellett [25, 27, 38-41], azaz a kevésbé nemes fém preferáltan válik le. A vas móltörtje a leválasztott anyagban nagyobb, mint az ötvözet leválasztásához használt elektrolitoldatban ($y_{\text{Fe}} > c(\text{Fe}^{2+}) / [c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Ni}^{2+})]$) [39]. Ha változtatjuk a galvánfürdő Ni és Fe tartalmának arányát, a leválasztott anyag vastartalma is változik [21, 42]. Az általános tapasztalat az, hogy a vas móltörtje monoton növekszik az oldatbeli $\text{Fe}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ koncentráció aránnyal [42-45]. A vas és a nikkel együttleválási kinetikája azt mutatja, hogy ötvözet leválása esetén a Ni leválás sebessége kisebb, a vas leválás sebessége nagyobb, mint egy komponens leválasztásakor [27, 46].

A Fe-Ni ötvözetek elektrokémiai úton történő fémleválasztása esetében több tanulmányban foglalkoztak már az egyes oldatkomponensek hatásával. Rögzített pH-n az egyes oldatokhoz bórsavat, citromsavat és aszkorbinsavat adtak, majd a mintákat különböző áramsűrűségek mellett készítették el [27]. Ezen kísérletek azt mutatták, hogy a bórsav megakadályozza az elektródfelület passziválódását [47, 48], valamint növeli a Fe leválásának arányát a Fe-Ni ötvözetek esetében [49, 50], és mindemellett csökkenti az oxigén beépülését a leválasztott anyagba [51]. A citromsavat tartalmazó oldatból történt leválasztás eredményezte a legnagyobb vastartalommal rendelkező ötvözetet azonos $\text{Fe}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ arány esetén, míg az aszkorbinsav jelenlétének nincs különösebb hatása a leválasztásra [50]. Ezzel szemben EDTE (etilén-diamin-tetraecetsav) jelenlétében alacsonyabb az ötvözetek vastartalma [52]. Kimutatták, hogy a kéntartalom fontos szerepet játszik az elektrokémiai úton leválasztott Fe-Ni ötvözetek korróziós folyamatában [53].

Szulfát és klorid aniont tartalmazó (a Watts-féle fürdőkkel lényegében analóg összetételű) oldatokat alkalmazva a leválasztásokhoz azt vizsgálták, hogy a fürdő pH-ja és a komplex adalékanyag milyen hatással vannak a leválasztott anyag összetételére. Azt tapasztalták, hogy a pH hatása a leválasztott anyag összetételére megegyezik a Matlosz modell által várt hatással [52, 54]. A hidrogénfejlődés csökkenti a leválasztási áramhatásfokot a vas csoport fémei esetén, és a pH növekszik a katód felületén [39]. A Ni és a Fe leválási potenciálja a mindkét fém tartalmazó elektrolitoldatban egyaránt a katódos potenciálok irányába változik [55]. Az egyes oldatösszetevők hatása mellett vizsgálták a különböző leválasztási paramétereket is [56, 57].

A leválasztott Fe-Ni ötvözetek szerkezete nagymértékben függ a Fe és a Ni ionok arányától. Abban az esetben, ha az elektrolitoldat $\text{Ni/Fe} = 9/1$ ionarányú, túlnyomó többségben FeNi_3 szerkezetű kristályokat detektáltak [44]. A vasban gazdag Fe-Ni bevonatokat tércentrált köbös (azaz röviden bcc) szerkezetű, míg a nikkelen gazdag bevonatokat lapcentrált köbös (azaz röviden fcc) szerkezetű kristályokat tartalmazó fázisok alkotják. Azokban az anyagokban, ahol az ötvözet összetétele a bcc-fcc egyensúlyi átmenet közelében van, mindkét kristályos módosulat kimutatható [38, 45, 58-60]. A kétfázisú anyagok képződése rendszerint az egyensúlyi összetétel körüli 10 tömegszázalék szélességű tartományban történik meg.

Napjainkban a nanokristályos szerkezetű leválasztott anyagok létrehozása kulcsfontosságú. A szemcseméretet vizsgálva az összetétel függvényében nagyon eltérő trendeket figyeltek meg [38, 42, 45, 60-63]. Különösen rövid leválasztási idők esetén a vastartalom növekedésével csökkent a szemcseméret. Azonban a leválasztási idő növelése nem volt jelentős hatással a szemcseméretre [42].

A vas és a nikkellévalásztását elméleti módszerekkel is vizsgálták. Számos kísérlet történt arra, hogy leírják a binár és ternár ötvözetek potenciosztatikus módban történő leválasztásának kinetikáját. Az eddig használt elméleti modellek közös jellemzője, hogy figyelembe veszi a fémiont magában foglaló speciesz adszorpcióját és az oldatbeli egydimenziós diffúziós folyamatot. A modellek egyik csoportja figyelmen kívül hagyja a fémion-redukció két részlépését [46, 64-67], de az összetettebb leírások figyelembe veszik a Me(I) közti termék képződését is. Bizonyos esetekben a kinetikai modellezés különleges célja, hogy a fém redukciójának folyamatában meghatározzák a felületi pH és a hidrogénionok szerepét [54, 68]. Az összes fent említett elméleti tanulmány esetén a számítások állandósult állapotot feltételezve történtek, és figyelmen kívül hagyták az átmeneti hatásokat. Ezen modellek meglehetősen bonyolultak, nem adhatók explicit egyenletek az áramsűrűsége vagy a leválasztott anyag összetételére a potenciál függvényében, de egy-egy meghatározott rendszer adott kísérleti feltételek mellett sikeresen modellezhető.

A hidrolizált kationok és a felület pH-jának szerepét több tanulmányban is vizsgálták. Az elemzések azt mutatják, hogy a felületi pH változása nem szükségszerű [54], noha ez korábban elterjedt nézet volt, különösen a vasban gazdag anyagokkal kapcsolatban. A nemesebb fém inhibíciója annak köszönhető, hogy a kevésbé nemes fém ionjainak adszorpciója a felületet blokkolja [53].

Impulzusos leválasztással készített Fe-Ni ötvözeteket több szempontból is vizsgáltak, például a gócképződési mechanizmus [69], a hidrodinamikai feltételek hatásának [59], a nanomechanikai optimalizálás [62], a morfológia [46], a mágneses tulajdonságok [57, 58, 70, 71], valamint a laterálisan egyenletes komponens-eloszlás elérése szempontjából [72].

Először Cockett és Spencer-Timms mutatta ki [73], hogy az elektrokémiai leválasztással készült Fe-Ni ötvözetek átlagos összetétele függ a leválasztott anyag vastagságától. Munkájukban összehasonlították az egyenáramú és impulzusos leválasztást, azonban a kezdeti és az állandósult összetétel közötti különbség nem csökkent jelentősen impulzusos leválasztású minták esetében, bár az impulzusos minták vastartalma nagyobb volt, mint az egyenáramú leválasztással készült mintáké. Ennek az eredménynek a hosszú idejű áramimpulzus (1 s [73]) lehet az oka, ami az egyenáramú leválasztáshoz hasonló leválasztási feltételt biztosít. Doyle mutatta ki, hogy a Fe-Ni ötvözetek nikkeltartalma egészen hirtelen változik az első 100 nm-es vastagságban, míg 150-200 nm vastagság körül stabilizálódik [74]. Lommel és Girard hasonló eredményeket kapott háromféle Fe-Ni elektrolitoldatot alkalmazva a leválasztásokhoz [75]. Később az összetételgradiens problémájával Beltowska-Lehman és Riesekampf is foglalkozott [76]. Azt találták, hogy a kezdeti összetételgradiens csökken, ha impulzusos leválasztást alkalmaznak a minták készítéséhez. A fent hivatkozott vizsgálatok a leválasztott anyagok különböző vastagságú rétegének átlagos összetételét határozták meg, ezért a kapott mélységprofil függvény függhet a tényleges komponens-eloszlás közelítésére használt próbafüggvényről. A mélységprofil-elemzést az elektrokémiai leválasztással készült minták összetétele vastagságfüggésének vizsgálatára mint indirekt módszert napjainkban is alkalmazzák [77].

Gao és munkatársai Fe-Ni ötvözetek összetételgradiensét közvetlenül Auger elektron spektroszkópiával (AES) vizsgálták, és enyhe vasfelhalmozódást tapasztaltak a hordozóhoz közeli területeken [78].

A preferáltan leváló fém felhalmozódása a hordozóhoz közeli tartományban általános jelenségnek tűnik, mint azt a csoportunk korábbi vizsgálatainak eredményei is mutatják. Elektrokémiai úton leválasztott Fe-Co-Ni ötvözetek esetében a minták a kezdeti 20 nm vastagságban vasban nagyon gazdagok voltak, de a vas móltörtje folyamatosan csökkent, miközben a nikkelt móltörtje növekedett. Az összetétel $d_{\text{Fe-Co-Ni}} > 140$ nm mintavastagság esetén stabilizálódott. Ez a stabilizálódás egyéb rendszerek esetében (Fe-Co-Ni ötvözetek, Co-Ni ötvözetek és Co-Ni-Cu ötvözetek) is ehhez az értékhez közeli, 100-150 nm volt [S1, 17, 79]. A hordozóhoz közeli összetétel érzékeny elemzését a fordított mélységprofil-analízis módszerének alkalmazása tette lehetővé. Ezen módszer esetében a minták elválaszthatók a hordozótól, így a porlasztás onnan indítható, ahol a leválasztás elindult. A fordított mélységprofil-analízist a 2.3.2. fejezetben fogom részletezni.

2.2.2. Ni-X (X = Cu, Cd, Sn) ötvözetek

A gyakorlati felhasználásra szánt Ni-Cu, Ni-Cd és Ni-Sn ötvözetfürdők nagymértékben eltérnek egymástól. A szakirodalmi részben közös tárgyalásukat mégis az indokolja, hogy kísérleteim során a mintákat egy csak nikkelt tartalmazó alapfürdőből kis Cu^{2+} , Cd^{2+} és Sn^{2+} koncentrációk mellett készítettem. A Ni-Cu rendszer esetében Watts-féle kloridos alapfürdő mellett szulfamátos fürdőből is készítettem ötvözeteket.

Ni-Cu ötvözetek elektrokémiai úton történő leválasztásával kapcsolatban számos tanulmány foglalkozik az egyes fürdőkomponensek leválasztásra gyakorolt hatásával. Elektrokémiai leválasztások esetében a leválasztott anyag tulajdonságainak javítására gyakori módszer különféle adalékanyagok használata. Ni-Cu ötvözetek leválasztása esetében alkalmazott legtöbb adalékanyag komplexképző tulajdonságú mint többek között a pirofoszfát anion [25, 80-82], a glicin [83] és a citromsav (illetve ennek valamilyen sója) [84]. A réz és a nikkel leválási potenciáljai közötti különbséget hatékonyan csökkenti a citromsav mint komplexképző, oly módon, hogy a réz leválási potenciálját a nikkel leválási potenciáljához közelebb tolja el. Ezért a leggyakrabban használt galvánfürdők Ni-Cu ötvözetek leválasztására a citrátos fürdők [85-87], továbbá történtek leválasztások többek között a pH beállításának vizsgálatával [88]. A rézion a citromsavból képződő különféle anionokkal változatos összetételű csapadékot képez, ez a pH beállításával kiküszöbölhető. Feszültségcsökkentő, fényesítő adalékanyagként sikeresen alkalmazható nikkel tartalmú bevonatok készítésére a nátrium-dodecilszulfát és a szacharin [89, 90]. Ni-Cu ötvözeteket általában a leválasztandó fémek szulfátsóját tartalmazó elektrolitoldatból készítik, de találni az irodalomban példát a fémek cianidsóját tartalmazó galvánfürdőből történő leválasztásra is [91].

A kadmium bevonatok nikkellel történő inertebbé tétele miatt a szakirodalomban olyan példákat találni túlnyomó többségben, ahol a kis koncentrációban jelen lévő komponens a nikkel volt, ellentétben az általam készített Ni-Cd ötvözetekkel. A szakirodalomban található példa elektrokémiai úton előállított Ni-Cd ötvözetek ammónia tartalmú fürdőből történő előállítására [92, 93]. Számos tanulmány olyan Ni-Cd ötvözetrel foglalkozik, melyek különféle típusú fürdőkől, többek között egyszerű szulfátaniont [93, 94], szulfát- és kloridaniont együttesen [95], fluorborátaniont [96], valamint szulfamátaniont [97] tartalmazó elektrolitoldatból kerültek előállításra.

Az ön elektrokémiai leválasztása már régóta ismert. Az elektrokémiai úton előállított korrózióálló fényes Ni-Sn ötvözetek széles körben felhasználhatóak. Az elektronikai iparban nyomtatott áramkört lapokhoz védő és karc elleni bevonat formájában kerül sor alkalmazásukra. A gyakorlati felhasználásra szánt Ni-Sn ötvözetek 35-50 tömegszázalék nikkelt tartalmaznak [98]. Akár csak az előző két ötvözet esetében, Ni-Sn ötvözeteket is többféle galvánfürdőből készítettek már, többek között kloridiont és fluoridiont egyaránt tartalmazó [99-101], nátrium-klorid tartalmú [102], pirofoszfátos, valamint pirofoszfátot [103, 104] és glicint [98] egyaránt tartalmazó fürdőből.

2.2.3. Multirétegek elektrokémiai leválasztása

A multiréteges szerkezetű anyagok két különböző anyag (fém) váltakozó vastagságú rétegeiből állnak. Egy anyagcsoport multiréteges szerkezetű, ha az egyes rétegek laterálisan folytonosak. A multirétegek előállítása gyors fejlődésen ment keresztül. Az ezen anyagcsoport előállítása kapcsán történt próbálkozások nem újak. Számos korai, számottevő modern fizikai háttér nélküli munka eredményét Ross [105] foglalta össze tanulmányában. Jó minőségű multiréteges szerkezetű anyagok előállítására az elektrokémiai fémleválasztás már hosszú ideje hatékony és egyszerű alternatívája a fizikai fémleválasztásnak [105].

Multiréteges szerkezetű anyagok leválasztása történhet egyfűrdős vagy kétfűrdős módszerrel is. Egyfűrdős módszer esetében ugyanaz az elektrolitoldat tartalmazza mindkét fém ionjait. Egyfűrdős rendszerek alkalmazásakor az összetételi moduláció a leválasztás valamely elektromos paraméterének, vagyis a leválasztásra használt áramnak vagy a potenciálnak a modulációjával érhető el. Ezzel ellentétben a többfűrdős rendszerekben a minták váltakozva érintkeznek a leválasztani kívánt anyagok sóit tartalmazó fűrdőkkel. A többfűrdős rendszer előnye, hogy nagyobb szabadságot ad az oldatok összetételének és a leválasztás paramétereinek meghatározásában, hátránya azonban, hogy igen bonyolult megvalósítani a váltakozó merítést, az oldatcserét vagy az áramló oldat összetételi modulációját. Mivel a többfűrdős technikával készült anyagok sajátosságai nem jobbak az egyfűrdős rendszerekkel leválasztott mintákhoz képest [106], ezért előnyös tulajdonságai miatt a gyakorlatban jobban elterjedt az egyfűrdős technika.

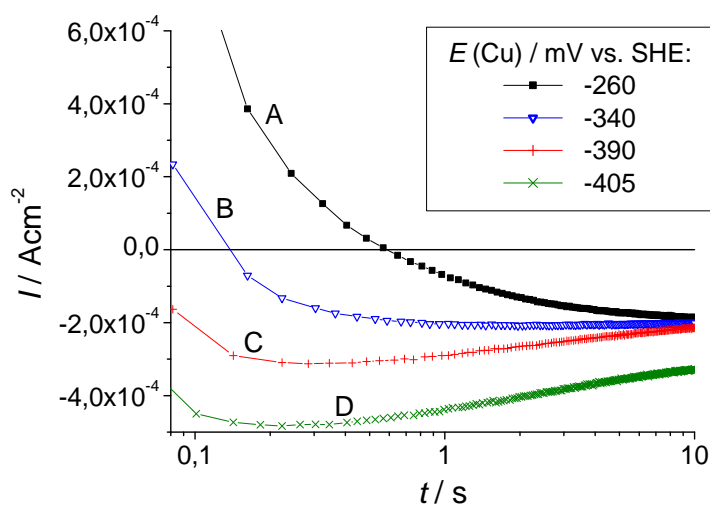
Multiréteges szerkezetű, néhány atomnyi vastagságú mágneses és nemmágneses rétegeket tartalmazó anyagokban fellép a GMR jelensége, melyet a 2.4.3. fejezetben részletesen bemutatok. A GMR tanulmányozása először fizikai módszerekkel előállított multirétegeken történt, azonban elektrokémiai fémleválasztással is készíthetők olyan anyagok, melyekben adott a megfelelő összetételi moduláció a GMR észleléséhez. Az ilyen típusú multirétegek csak egyfűrdős technikával készíthetők, mivel a minta mozgatása a különböző fűrdők között rendszerint a minta felületének sérüléséhez vezet. A mágneses fém sója néhány tized mol/liter értéktől a vas csoportba tartozó fémek sóinak telítési koncentrációjáig terjedhet, míg a nemmágneses fém sója másfél-két nagyságrenddel kisebb koncentrációban van jelen a fűrdőben [107].

A mágneses/nemmágneses multirétegek elektrokémiai leválasztásánál egyfűrdős módszert alkalmaznak [105]. Multirétegek egyfűrdős rendszerben történő leválasztása a megfelelő elektromos paraméter, azaz az áram vagy potenciál modulálásával történik. Multirétegek létrehozásakor a mágneses fém leválasztásának ideje 0,1-2 s, míg a nemmágneses fém leválasztásáé 5-50 s.

A Brenner féle [25] normális együttleválási mód esetében lehetőség van arra, hogy a nemesebb (nemmágneses) fém tisztán leválasztható legyen akkor is, ha a mágneses fém ionjai jóval nagyobb

koncentrációban vannak jelen a leválasztáshoz használt elektrolitoldatban. Azonban mikor a kevésbé nemes mágneses fémot választjuk le – függetlenül a szabályozott paramétertől (áram vagy potenciál), – nem küszöbölhető ki a nemesebb fém leválása, tehát a mágneses fém ötvözetként fog leválni. Kutatócsoportunkban korábban sor került a nemmágneses fém leválasztásakor alkalmazandó potenciál optimalizálására multirétegek leválasztása esetén [12].

A nemesebb (illetve a későbbiekben jellemzően a nemmágneses) fém leválasztási potenciáljának optimalizálása során az elektrokémiai gyakorlatban széles körben elterjedt ciklikus voltammetriára nem célszerű hagyatkozni, mivel a potenciállal történő pásztázással teljesen más összetételi moduláció jöhet létre, mint ami impulzusos leválasztás során létrejönne. A ciklikus voltammetriás módszer alkalmazása esetén a katódos végpont elérése után anódos irányba történő pásztázáskor a kevésbé nemes fém leválasztása megszűnik, a nemesebb fém leválása azonban tovább tart. Ezáltal a munkaelektrodát részben befedi a nemesebb fém. A ciklikus voltammetriával szemben eredményesen alkalmazható módszer a nemesebb fém leválasztási potenciáljának optimalizálására az áramtranziensek felvétele a nemesebb fém potenciosztatikus impulzusa során (5. ábra). A kísérletsorozatban a nemesebb fém leválasztásához használt potenciált változtatják,



5. ábra: G/P módszerrel kloridos fürdőből leválasztott Co-Cu/Cu multirétegek P impulzusa során felvett kronoamperometriás görbék különböző Cu leválasztási potenciálokra.

A görbe: hosszú anódos áramtranzienst, Co oldódással

B görbe: az áramtranzienst a lehető legrövidebb, és nincs Co lerakódás a Cu impulzusban

C görbe: nagyon negatív áramerősség a Cu impulzus kezdetén, Co is leválik a Cu mellett.

D görbe: Co egyúttelválása a Cu mellett az egész impulzusban fenáll [107]

miközben a többi paramétert változatlanul hagyják. Célszerű mindig azonos sorszámú impulzus összehasonlítása, abban a tartományban, amikor az impulzushosszak már beálltak az állandósult értékre. Ha a nemesebb fémből álló réteg leválasztására használt potenciál túl pozitív, a megelőző impulzusban leválasztott fém oldódni fog (5. ábra, A görbe). Azonban ha a nemesebb fémből álló réteg leválasztására használt potenciál túl negatív, a kevésbé nemes fém atomjainak leválása nem fog megszűnni az impulzusváltáskor (5. ábra, C, D görbék). Akkor ideális az elektródpotenciál érték a nemesebb fém leválasztására, amikor az anódos tranziens a legrövidebb, de az áram sosem lesz kisebb az impulzus során, mint a nemesebb fém diffúziós határárama (5. ábra, B görbe) [12].

2.2.4. Fémek adalékanyagok hatása Co/Cu multirétegek szerkezetére

Fizikai módszerekkel előállított Co/Cu multiréteg esetén bebizonyosodott, hogy egyenletes felületű Co/Cu multiréteg állítható elő fémek adalékanyag jelenlétében. A növekedés adalékanyagok nélkül nem a Frank-van der Merwe féle, hanem a Volmer-Weber féle növekedési módot követi, azaz a hordozón háromdimenziós kristályok növekednek. Co/Cu multirétegek esetében a szigetes növekedés tipikusnak nevezhető, valamint az egyes rétegek keveredése is. Több tanulmányban történtek vizsgálatok arra, hogy az egyes adalékanyagok milyen hatással vannak a fizikai módszerekkel – párologtatással vagy porlasztással – előállított Co/Cu multirétegek tulajdonságaira. A kis felületi energiájú anyag nagyobb felületi energiájú hordozóra történő leválasztása sima felület előállításához vezet. A fémek adalékanyag megváltoztatja az egyes rétegek növekedését, ezáltal jobb minőségű filmek és multirétegek előállítását teszi lehetővé [108]. Felületaktív anyag alkalmazásának hiányában metastabil Co-Cu fázisok is keletkezhetnek. [109].

Co/Cu multirétegek fizikai módszerekkel történő előállítása során egy atomi réteg ólmot az első párologtatási lépés előtt a hordozóra párologtatva az tapasztalható, hogy a továbbiakban párologtatott rétegek atomjai már az ólom monoréteg alá épültek be, tehát az ólom mint „felülúszó” réteg viselkedik [110, 111]. Fizikai módszerekkel előállított Co/Cu multirétegek esetén ólmot felületaktív anyagként alkalmazva ismert, hogy javítja a multiréteg mágneses tulajdonságait [112], miközben a bevonat érdessége csekély mértékben csökken [113]. Az ólom adalékanyagkénti viselkedésére elméleti számítások is történtek Monte Carlo szimulációval. A számítások alátámasztották, hogy az ólom „felülúszó” réteggént viselkedik, ezáltal csökkentve a szigetes növekedés kialakulásának valószínűségét a multirétegben [114].

Hasonló jelenség figyelhető meg az ezüst esetében is [115, 116]. Párologtatással készített Co/Cu multirétegeknél az ezüst mint adalékanyag egyenletesebb multirétegeket eredményez, valamint segít minimalizálni a koercitív erőt a multirétegekben. Az ezüst adalékanyagként megszünteti a határfelületeken az egyes fémek keveredését, valamint növeli a leválasztott multiréteg termikus stabilitását [117].

A felületaktív anyagként használt ólom és ezüst hatását összehasonlítva, a fizikai módszerekkel előállított multirétegekre különböző hatást fejtenek ki. Az ezüst hozzáadása csökkenti a leválasztott réteg egyenetlenségét, de növeli az érdességét. Az ólmot és az aranyat mint felületaktív anyagokat összehasonlítva, a kísérletek azt mutatták, hogy az arany majdnem olyan hatékony az egyenletesebb bevonatok előállítására, mint az ólom. Történtek kísérletek a higany mint fémek adalékanyag tulajdonságának felderítésére is, azonban ezen próbálkozások sikertelennek bizonyultak [118].

Bizmutot adalékanyagként használva Co/Co multirétegek esetén a röntgen fotoelektron spektroszkópiás kísérletek eredményei szerint a bizmut az ezüsthöz és az ólomhoz hasonlóan szintén „felülúszó” réteggént viselkedik. Az is bebizonyosodott, hogy fokozza az epitaxiális

növekedést, valamint növeli a multiréteg óriás mágneses ellenállását, azonban az atomerőmikroszkóppal végzett kísérletek azt igazolják, hogy növeli a felület érdességét [119, 120].

A fizikai és elektrokémiai úton történő leválasztások között fontos különbség, hogy míg fizikai módon történő leválasztás során a leváló anyagot körbevevő vákuum nemreaktív, addig elektrokémiai úton történő leválasztást alkalmazva reaktív elektrolitoldat veszi körül a leválasztott anyagot. Különbség még a két módszer között, hogy elektrokémiai módszer esetén a fém adalékanyagot a fürdőhöz adagoljuk, mely ezáltal beépülhet a fémbe. A vákuumtechnikai körülmények között fizikai módszerekkel történő mintakészítés során alkalmazott elektrokémiai rendszerekre történő modellezésére még nincs szakirodalmi adat.

2.2.5. Co és Pb együttes elektrokémiai leválasztása

A kobalt és az ólom nemelegyedő fémek, stabil kristályos formában nagyon eltérő legközelebbi szomszédatom távolságokkal [121]. Ólom esetében normál nyomáson lapcentrált köbös (fcc) szerkezetű kristályok, míg nagy nyomáson szoros illeszkedésű hexagonális (hcp) szerkezetű kristályok is kialakulhatnak. Az atommagok jellemző távolsága 0,35 nm mindkét fázisban. A kobalt jellemző kristályosodási fázisa szobahőmérsékleten hcp, míg 422 °C-on az fcc fázis lesz stabil, a tipikus legközelebbi szomszédatom távolság mindkét formában 0,25 nm. A nemelegyedés, valamint az ólom és a kobalt legközelebbi szomszédatom távolságai közti nagy különbség miatt várható, hogy metastabil Co-Pb ötvözetek vagy Co/Pb multirétegek létrehozása legfeljebb erősen nemegyensúlyi módszerekkel lehetséges, vagy esetleg ilyen anyagok nem is állíthatók elő. A hasonló tanulmányok hiánya miatt nem ismert, hogy a kobalt és az ólom alkotnak-e metastabil ötvözeteket vagy lehetséges-e kvázi-epitaxiális növekedés ott, ahol az egyik komponens metastabil formája kölcsönhat a többivel a határfelületeken keresztül.

A Co-Pb ötvözetek és kompozit anyagok kapcsán mindössze néhány tanulmány áll rendelkezésre arról, hogy megfelelő elektrolízises folyamatokkal ólomban gazdag, korrózióálló anódanyagok fejleszthetők ki. Rashkov és munkatársai [122] az elektrokémiai fémleválasztás technikájáról úgy írnak, mint egy eszközről olyan ólomban gazdag bevonatok előállítására, melyek legfeljebb 6 tömeg% kobaltot tartalmaznak. Azonban sem az elektrokémiai folyamat részleteit, sem a minták szerkezeti tulajdonságait nem írták le. Mindamellet jelentős a szerepe a Co adalékot tartalmazó Pb anódoknak, ennek bizonyítéka egy közelmúltban megjelent cikk is [123], mely a Co-Pb anódokat ígéretes anyagoknak tünteti fel pozitív elektródként történő alkalmazásban a víz elektrolízisekor.

Yao és munkatársai [124] Co-Pb dendriteket állítottak elő kloridos elektrolitoldatból egyenáramú, állandó potenciálon történő leválasztással. Annak ellenére, hogy ólomotkationt tartalmazó hideg, híg klorid oldatból hajlamos $PbCl_2$ fehér színű csapadék képződni, a szerzők nem

számoltak be semelyik reagens oldhatósági problémájáról. Az alkalmazott leválasztási körülmények mellett nem kaptak folytonos Co-Pb filmet. A szerzők azt állítják, hogy a röntgendiffrakciós eredmények metastabil Co-Pb szilárd oldat jelenlétét jelzik, valamint az összetevők hőkezelés hatására elkülönülnek, mely együtt jár a mágneses tulajdonságok változásával is. A mintákon készült röntgendiffraktogramokon azonban azt láthatjuk, hogy a távolság a réz hordozó csúcsa és az fcc Pb(111) csúcs között azonos a leválasztott és a hőkezelt minták esetén. Ez azt jelenti, hogy a szilárd oldat jelenlétét a röntgendiffrakciós vizsgálatok nem támasztják alá. A hcp Co (101) vonal megjelenése a legmagasabb hőkezelési hőmérséklet után inkább a Co szemcse növekedésének tudható be.

Co-Pb nanohuzalokat acetát alapú fürdőből állítottak elő alumínium-oxid nanopórusos sablonban [125, 126]. Mindkét utóbbi munkában a leválasztás szobahőmérsékleten 40 V/50 Hz váltóárammal történt, de a leválasztási folyamat elektrokémiai jellegzetességeit nem vizsgálták. Bár mindkét munkában a Co-Pb nanohuzalokon transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és röntgendiffrakciós vizsgálatokat is végeztek, $\text{Co}_{82}\text{Pb}_{18}$ és $\text{Co}_{48}\text{Pb}_{52}$ átlagos összetételi eredménnyel, a mennyiségi adatok nem erősítik vagy cáfolják meg a Co-Pb szilárd oldat kialakulását.

Co/Pb multirétegek elektrokémiai úton történő előállítására eddig még nem történt kísérlet.

2.3. A roncsolásos mélységprofil-analitikai vizsgálatok

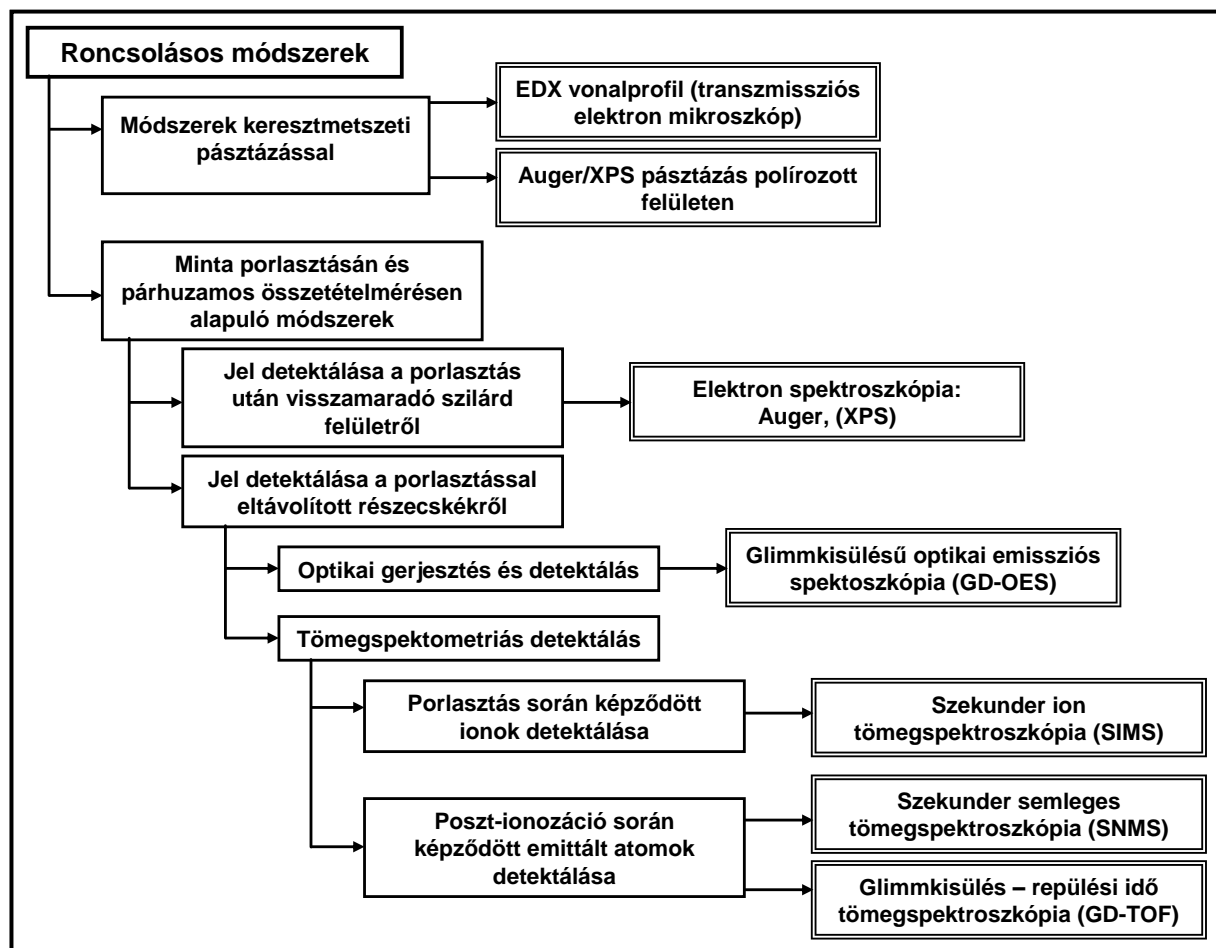
2.3.1. A mélységi összetétel meghatározásához használt műszeres technikák

A 6. ábra a roncsolásos mélységprofil-analitikai technikák hierarchikus ábrája látható. Ezek mind *ex situ* módszerek.

A keresztmetszeti mintavételi eljárások közé tartoznak azok a módszerek, melyeket megfelelő mintaelőkészítés után újra lehet alkalmazni egy minta adott részletén. A keresztmetszeti pásztázásra például Auger elektronspektroszkópiát használva akár 25 nm laterális felbontás is elérhető. A minta ugyanazon területét ismételtelen lehet elemezni, hasonlóan egyes roncsolásmentes módszerekhez (pl.: ellipszometria).

A minta ionsugárral történő porlasztásán alapuló mélységprofil-analitikai módszerek messze a legelterjedtebbek. A porlasztás rendszerint Ar^+ ionokkal történik, a porlasztó ion tipikus energiája 2-10 keV [127]. Ezen módszerek esetében a porlasztási lépés után új felület marad vissza, azt analizálhatjuk pl. XPS-sel vagy AES-sel. A két módszer között leginkább az ionizáció módjában és az elektronkilépés mechanizmusában van különbség. A felület mélységprofilját felületelemzés segítségével mérjük, majd ezt követően a felületi rétegek eltávolításával a mélyebb rétegek összetételét is elemezni tudjuk. Ezen módszerekkel kémiai információt nyerhetünk abban az

esetben, ha a porlasztás maga nem változtatja meg az elemzett mintarészlet kémiai természetét. A kémiai állapot elemzésének előfeltétele még, hogy a nagyvákuum rendszerben lévő szennyező anyagok ne befolyásolják jelentős mértékben a felület összetételét az elemzés ideje alatt. Ez mindig probléma a porlasztáson alapuló módszerek esetében, ugyanis az elemzett felület összetétele jelentősen különbözhet a porlasztás előtti aktuális réteg összetételétől.



6. ábra: A klasszikus roncsolásos mélységprofil-analitikai módszerek.

A porlasztási mélységet a porlasztási időből számítjuk ki a porlasztási arányok mérésével, a detektált intenzitás átalakítása móltörtté pedig megfelelő kalibrációs standardokkal történik.

Más roncsolásos mélységprofil-analitikai módszerek a porlasztás során emittált ionok (vagy átmeneti klaszterek) elemzésén alapulnak. A felhasznált jel a felületről történő kibocsátás után egy külön lépésben keletkezik. A porlasztással létrejött legtöbb részecske nem ion. Az emittált részecskék “utókezelése” (gerjesztés Glimm kisülési optikai emissziós spektrometria (GD-OES) vagy utóionizáció szekunder semleges tömegspektrometria (SNMS) esetében) lehetővé teszi, hogy elemzéskor nem szükséges támaszkodni a porlasztás során termelt ionok populációjára. Ehelyett lényegében minden atomot elemezni lehet, ezzel a mélységprofil-analitika mátrix-érzékenysége gyakorlatilag teljesen megszűnik. Ezzel szemben a szekunder ion tömegspektrometria (SIMS)

esetében a porlasztási lépésből származó ionhozam kevesebb, mint az összes kibocsátott részecske 1%-a. Ezért az ionhányad nem reprezentatív az emittált populációra, így a móltört számítása a SIMS-ből keletkező ion intenzitásból nagyon nehézkes.

Az emittált részecskék elemzésén alapuló módszerek nem hordoznak semmilyen kémiai információt a szilárd mintáról. A detektálás érzékenysége és szelektivitása miatt ezen módszerek alkalmasak nyomelemanalízisre még ppm mennyiségben is.

2.3.2. A porlasztási irány szerepe a roncsolásos mélységprofil-analízisben

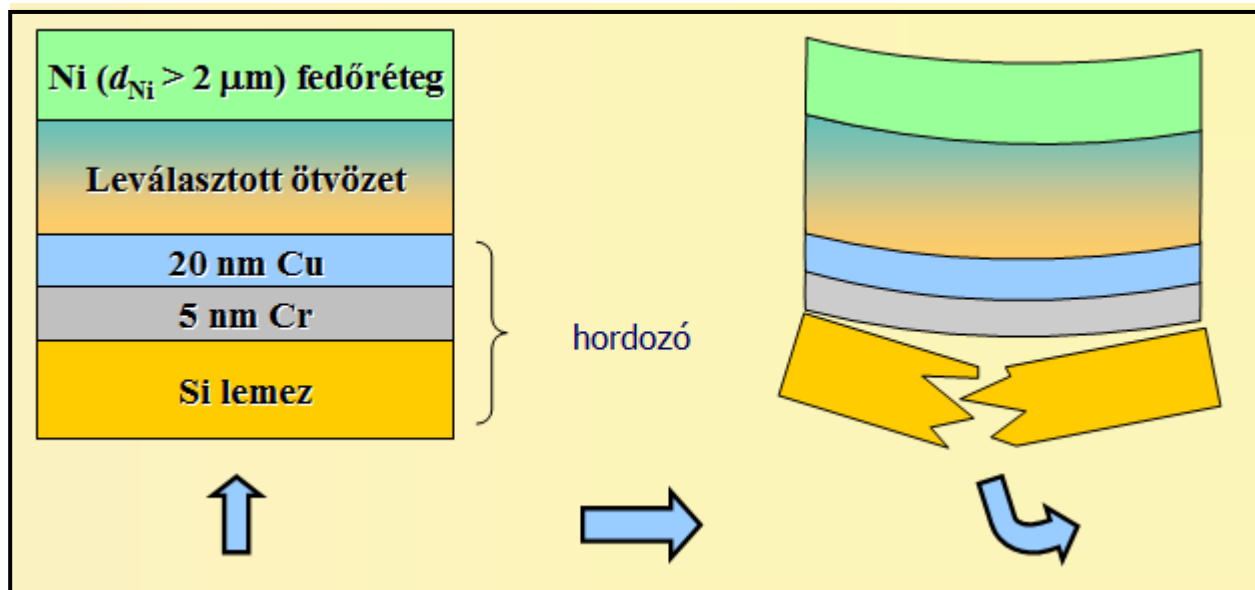
A porlasztáson alapuló hagyományos mélységprofil-analitikai módszerek közös jellemzője, hogy az elemzés a minta hordozótól távoli, végső felületén kezdődik, valamint magának a porlasztási folyamatnak is van egy felületi érdességet befolyásoló hatása. A két hatás együttesen rontja a felbontást a porlasztás előrehaladtával.

Ha a vizsgált minta felületi rétegei porlasztással kerülnek eltávolításra, a bombázó részecskék energiájától függően a felület atomrétegei összekeveredhetnek az ütköző ionok miatt, így a határfelületek élessége elmosódhat a vizsgált mintában. Ezzel párhuzamosan a minta felületének tényleges érdessége a porlasztás hatására növekedhet. A fenti okok miatt a jel élessége általában csökken a porlasztás kezdő felületétől a minta mélyebb rétegei felé, és a felszíntől távolodva a mélységprofil összetételi függvény egyre inkább elkenődik. Mindez azt vonja maga után, hogy a hordozóhoz közeli tartományt kisebb felbontással lehet elemezni, mint ami a minta felületén kezdetben tapasztalható volt.

A hagyományos irányú porlasztásos módszerrel szemben kifejlesztésre került a fordított porlasztásos módszer [S1, 17, 79, 128]. Ebben az esetben a mintakészítés legfontosabb eleme a hordozó óvatos eltávolítása a mintáról, így a porlasztás a minta növekedésének irányából indítható. Ezáltal az elektrokémiai leválasztás folyamatának kezdete nagy pontossággal tanulmányozható. A mintakészítés vázlatát és a rétegek sematikus rajzát a 7. ábra mutatja be. (A teljes mintakészítési protokollt a 4.2. fejezetben pontosan ismertetem.)

Fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatok esetében fontos követelmény, hogy a porlasztással létrehozott felület nanométeres skálán minél simább legyen. Amennyiben a minta felülete csak hétköznapi értelemben sík, a felület átlagos érdessége még mindig akár több nagyságrenddel nagyobb lehet, mint az atomi rácssík távolságok. Ha egy ilyen felületet porlasztunk, nehéz megjósolni, hogy a kezdeti felületi érdesség milyen módon változik a porlasztás során. A kereskedelembe kapható sima Si lapkák felületi érdessége 1-3 nm, ami jóval simább, mint akármilyen leválasztási módszerrel kapott anyag végső felülete. Akárcsak a hagyományos porlasztási iránynál, a fordított porlasztási iránynál is fontos, hogy a porlasztáskor létrejövő kráter

ideális alakú legyen. Mind a nagy felületi érdesség, mind a porlasztáskor létrejövő nemideális alakú kráter a porlasztás egyenetlenségéhez és a mélységi felbontás romlásához vezet.



7. ábra: A fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatokhoz készített minta szerkezetének és elkészítésének vázlatos ábrája.

2.4. A mágneses ellenállás

2.4.1. A mágneses ellenállás definíciója

A mágneses ellenállás az elektromos ellenállás megváltozásának mértéke külső mágneses tér hatására. Az ellenállás megváltozásának a vizsgált anyag jellegétől függően sokféle oka lehet, maga a fizikai mennyiség definíciója ennek megfelelően formálódik az egyes szakterületeken.

A mágneses ellenállás a fémek és fém nanoszerkezetek kutatásának területén a következő egyenlettel definiálható:

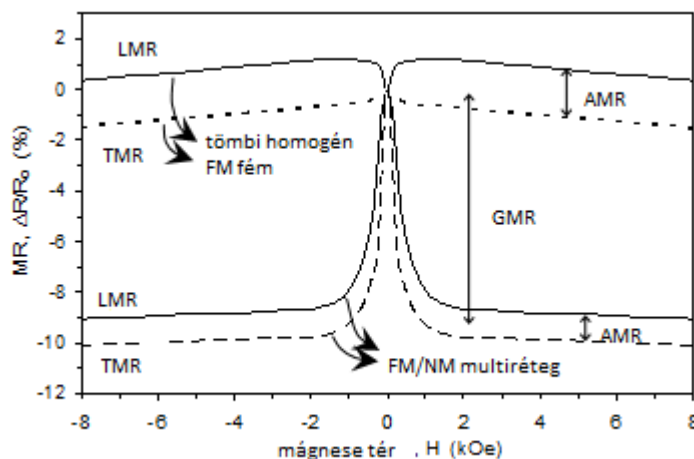
$$MR = \frac{R(H) - R_0}{R_0} \quad (4)$$

ahol a $R(H)$ a H térben mért, R_0 a külső tér nélkül mért elektromos ellenállás [129]. Azaz a mágneses ellenállás a vizsgált anyag elektromos ellenállásának külső H mágneses tér hatására bekövetkező megváltozása. A mágneses ellenállás a definíció szerint egy relatív mennyiség, ezért sokszor százalékos formában adják meg.

A minták ellenállása Ohm törvénye értelmében állandó áram mellett arányos a mintán mért feszültséggel. Mivel a mágneses ellenállást a nulla térben vett ellenállással osztva kapjuk meg, így a kísérleteinkben alkalmazott fix kontaktusok mellett eltekinthetünk a pontos feszültség-ellenállás kalibrációtól.

2.4.2. A mágneses ellenállás ferromágneses fémekben és fémes nanoszerkezetekben

Tömbi ferromágneses fém esetén a mágneses ellenállás a külső mágneses tér függvényében longitudinális (LMR) és transzverzális (TMR) helyzetben különböző módon alakulhat, melyet a 8. ábra szemléltet.



8. ábra: Tömbi ferromágneses fémek és ferromágneses/nemmágneses (FM/NM) multirétegek esetén a mágneses ellenállás függése a külső mágneses tértől [107].

A mágneses ellenállás mérése során fontos a külső mágneses tér és az áram viszonylagos iránya. A mágneses tér lehet a mérőáram irányára merőleges vagy azzal párhuzamos. A mérőárammal párhuzamosan alkalmazott külső mágneses térben mért ellenállást longitudinális mágneses ellenállásnak (LMR), a mérőáramra merőleges külső mágneses térben mért elektromos ellenállást pedig transzverzális mágneses ellenállásnak (TMR) nevezzük. Ezen két mennyiség különbsége a technikai telítés fölött az anizotrop mágneses ellenállás (AMR):

$$AMR = LMR - TMR \quad (H > H_S) \quad (5)$$

A ferromágneses fémek mágneses ellenállását Thomson fedezte fel 1856-ban [130]. Az effektus maximális értéke nemmágneses fémekre néhány tized%, tömbi ferromágneses anyagokra szobahőmérsékleten akár az 5,5%-ot is elérheti.

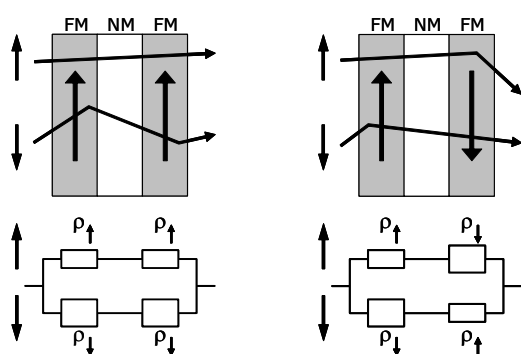
Nem ferromágneses (a továbbiakban nemmágneses, NM) anyagok esetében ez a változás csak az alkalmazott külső mágneses tér értékétől függ, míg ferromágneses (FM) anyagoknál függ a mágnesezettség és a mérőáram egymással bezárt szögétől is.

2.4.3. Az óriás mágneses ellenállás

A mágneses ellenállás kialakulásában lényeges tényező az elektronszórás változása a helyi mágnesezettségek irányának megváltozásakor.

Fémnanoszerkezetek esetén mágneses ellenállás fellépésének oka az, hogy ezen szerkezetekben az összefüggő ferromágneses tartományokat nemmágneses fém határolja. Alapkövetelmény, hogy mind a ferromágneses tartományok mérete, mind az azokat elválasztó tartomány mérete legalább egy irányban a nanométeres tartományban legyen, azaz a tömbi anyagokban mérhető elektron közepes szabad úthossznál lényegesen kisebb legyen. Ekkor a szomszédos mágneses tartományok mágnesezettsége egymással antiparallel csatolásba is kerülhet. Elektrokémiai leválasztással általában olyan multirétegeket kapunk, ahol a szomszédos mágneses rétegek mágnesezettsége véletlen módon alakul. Mindkét esetben a külső mágneses tér a nagy antiparallel komponenssel rendelkező lokális mágnesezettségeket egy irányba fogja beállítani. Hasonló okok miatt granuláris rendszerekben is felléphet a GMR jelensége, a mágneses tartományok véletlen távolság-eloszlása miatt azonban egyértelmű csatolási mód természetesen nem alakulhat ki.

Ha a helyi mágnesezettség a helyen gyorsan változik, akkor az elektronok spinfüggő szórás szenvednek. De ha ezt a változást külső mágneses térrel megszüntetjük ($H > H_s$), akkor a többségi spinű elektronok nem szenvednek mágneses eredetű szórás, azaz az anyag elektromos ellenállása lecsökken. Ezt a mágneses ellenállást okozó mechanizmust nevezték el óriás mágneses ellenállásnak (giant magnetoresistance, GMR), mivel nagysága a fémek AMR effektusánál akár egy nagyságrenddel nagyobb is lehet. A GMR effektust a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra: Az GMR effektus eredetének szemléltetése FM/NM multiréteges helyettesítő ellenállás képpel. Balra: felmágnesezett, kis ellenállású állapot. Jobbra: lemágnesezett, nagy ellenállású állapot. Függőleges nyilak: az elektronok spinje, illetve a helyi mágnesezettség iránya. Vízszintes nyilak: az elektronok haladásának szemléltetése a szórás feltüntetésével (vonaltörések) [126].

2.4.4. A mért $MR(H)$ görbék dekomponálásának elméleti háttere

Az elektrokémiai fémleválasztással készített multirétegekben a legtöbb esetben a mágneses rétegek nem tisztán ferromágnesesek (FM), bizonyos hányaduk szuperparamágneses (SPM) tartomány. Ezek egy kritikus méret alatti mágneses tartományok [131], melyek mágnesesen nem csatolódnak a többi, állandó mágnesezettségi iránnyal rendelkező ferromágneses rétegrészekhez. A

szuperparamágnes entitást nemcsak a mérete különbözteti meg a ferromágneástól. A különbség abban áll, hogy a hőmozgás hatására az SPM tartományban a mágnesezettség iránya szabadon váltakozik, és a ferromágnesekhez képest csak igen nagy telítő térrel orientálható. A multirétegekben a szuperparamágneses tartományok mennyisége, valamint elhelyezkedésük nagymértékben függ az előállítás körülményeitől.

A mért $MR(H)$ görbék dekomponálására olyan korábbi elméleti munkákon alapuló [132-134] módszert alkalmazható, ami lehetőséget nyújt a mért teljes mágneses ellenállás felbontására egy ferromágneses (FM) és egy szuperparamágneses (SPM) eredetű járulékra. Ha az SPM tartományok mágnesezettsége egymástól független, a mágneses ellenállást a Langevin-függvény írja le, melynek alakja [135]:

$$MR_{SPM} = - \left| L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right| = - \left| \frac{1}{\tanh \left(\frac{\mu H}{kT} \right)} - \frac{1}{\frac{\mu H}{kT}} \right| \quad (6)$$

ahol $L(x) = \text{cth}(x) - 1/x$ a Langevin-függvény, μ a szuperparamágneses tartományok átlagos mágneses momentuma, mely a következő formában írható fel:

$$\mu = N\mu_B = N_a n_a \mu_B \quad (7)$$

ahol μ_B a Bohr-magneton, N a mágneses tartomány nagysága Bohr-magneton egységben, N_a az SPM-tartományban található atomok átlagos száma, valamint n_a egy atom átlagos mágneses momentuma.

A ferromágneses és szuperparamágneses tartományokat is tartalmazó multiréteg mágneses ellenállása az alábbi formában írható fel abban az esetben, ha $H > H_s$:

$$MR(H) = -MR_{FM} - GMR_{SPM} \left| L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right| \quad (8)$$

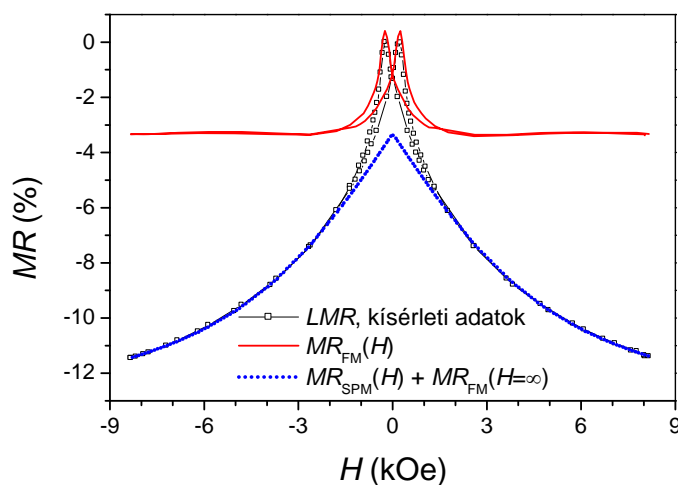
ahol $MR_{FM} = AMR + GMR_{FM}$. Tehát a mágneses tértől való függés a ferromágneses telítés fölött csak a Langevin-függvényben fog megjelenni [136].

Langevin-függvényt illesztve a GMR ferromágneses (GMR_{FM}) és szuperparamágneses (GMR_{SPM}) paraméterei meghatározhatók a mért $LMR(H)$ és $TMR(H)$ görbékből. A GMR_{FM} komponens telítési térértékénél nagyobb külső mágneses térértékekhez tartozó MR értékekre a következő három paramétert lehet illeszteni:

- a teljes mért telítési mágneses ellenállás-értéket (MR_s)
- az SPM-tartományok méretét jellemző N értéket
- az SPM tartományokból származó GMR-járulékot (GMR_{SPM}).

Ezen paraméterekből nemcsak a szuperparamágneses járulék értékét kaphatjuk meg, hanem a ferromágneses járulékát is (GMR_{FM}), mivel igaz, hogy $MR_s = GMR_{FM} + GMR_{SPM}$ mind a

longitudinális, mind a transzverzális komponens esetén. A mágneses ellenállás *FM* és *SPM* járulékokra történő felbontását a 10. ábra szemlélteti.



10. ábra: Elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multiréteg mágneses ellenállásának felbontása szuperparamágneses és ferromágneses járulékokra. Az SPM járulékot leíró függvény megfelel a (6) egyenlettel megadott alaknak [107].

Abban az esetben, ha a szuperparamágneses tartományok szerepére vagyunk kíváncsiak, a GMR_{SPM}/MR_s arány ábrázolására van szükség. Míg a mágnesezettség additív mennyiség, addig a mágneses ellenállás nem, így a mágneses ellenállásban mért SPM jelleg nem jelzésértékű a tényleges SPM térfogati hányadra vonatkozóan.

2.4.5. Elektrolitikus multirétegek és ezek mágneses ellenállása

Hagyományos mikrokristályos fémek esetében az elektron közepes szabad úthossza a kristálméretnél általában kisebb [137]. Ezzel ellentétben a GMR-t mutató multiréteges szerkezetű anyagoknál a rétegpárok vastagsága kisebb, mint az elektron átlagos szabad úthossza.

A GMR jelenség tanulmányozása elsőként fizikai módszerekkel előállított multirétegeken történt. Későbbiekben kiderült, hogy elektrokémiai fémleválasztással is sikeresen előállíthatók olyan anyagok, melyekben észlelhető a GMR jelensége. Az első olyan közlemény, melyben elektrokémiai úton előállított multirétegeken kimutatták, 1993-ban jelent meg [138]. Több összefoglaló cikk is született, kiemelendő ezek közül Schwarzacher és Lashmore [139], Bakonyi, Simon és Péter [129], valamint Bakonyi és Péter [107] munkái.

Az elektrokémiai fémleválasztással készült multirétegek szerkezeti jellemzői nagymértékben függenek a leválasztási paraméterektől, valamint a leválasztási módtól. Az egyes rétegvastagságokat változtatva változik a mintákon mért GMR értékének nagysága [140].

A galvántechnikában használt adalékanyagokat próbálták átörökíteni a multiréteg leválasztásra, ez azonban sikertelennek bizonyult. Az adalékanyagok hatásáról régóta ismert, hogy növelik a gócképződés sebességét, valamint csökkentik a kristálynövekedés sebességét, tehát a kristallit méretének csökkenéséhez vezetnek [21, 141]. Multirétegek előállításához alkalmazott elektrolitoldatok nagy többsége kizárólag a fémek szulfátsóját tartalmazza, azonban számos tanulmányban kísérleteztek a fürdők összetételével, Ni-Cu/Cu és Co-Cu/Cu multirétegeket citrátos fürdőből is készítettek [84, 142]. Az utóbbi időben a mágneses/nemmágneses multirétegek készítésére alkalmazott galvánfürdőben jelenlévő adalékanyagok hatásának felderítésére számos fizikai vizsgálat történt [143], azonban csak néhány tanulmány foglalkozik kifejezetten az adalékanyagok hatásával [144, 145]. Az általános tapasztalat az volt, hogy az adalékanyagok károsak a réteges szerkezet képződésére. A szakirodalomban megállapodás, hogy az óriás mágneses ellenállás (GMR) csökkenését az adalékanyag által előidézett szerkezeti hibák okozzák. A vizsgált adalékanyagok többek között a nátrium-dodecil-szulfát [144] és a nátrium-klorid [145] voltak.

Több tanulmányban történtek vizsgálatok a pH hatásának felderítésére, vagyis arra, hogyan hat az előállított multirétegek tulajdonságaira. A pH hatását általában független problémaként kezelik a szakirodalomban. Az optimális multirétegek előállítása esetén a pH 1 és 3 között van, valamint a tapasztalat az, hogy a pH növelése a GMR csökkenéséhez vezet [7, 35, 146], azonban az optimális pH alsó határát ritkán említik. Várható, hogy a nagyon alacsony pH-jú elektrolitoldatok alkalmatlanok kompakt szerkezetű multirétegek előállítására, valamint felléphet a hidrogénfejlődés jelensége is, különösen abban az esetben, ha az alkalmazott áramsűrűség nagy. A nemmágneses komponens mágneses rétegbe épülése is pH függő folyamat [7].

A hordozó felülete hatással van a leválasztott anyag szerkezetére, ezáltal óriás mágneses ellenállására. A mechanikailag polírozott hordozó felületi érdessége nagy, így a kezdeti gócképződés miatt kevésbé egységes szerkezetű multiréteg választható le rá. Ezzel szemben Si hordozó felületére fcc szerkezetű Ta és Cu rétegeket párologtatva egyenletes Si/Ta/Cu hordozóhoz lehet jutni, ami megfelelő egyenletes multirétegek leválasztására. Lashmore és Dariel [147] voltak az elsők, akik elektrokémiai leválasztással készült multirétegeken röntgendiffrakciós (XRD) méréseket végeztek. Történtek röntgendiffrakciós vizsgálatok elektrolitikus Co-Cu/Cu multirétegeken a felületi érdesség vizsgálata céljából [11]. Laterálisan egyforma rácstávolságok alakulhatnak ki pl. a Co/Cu vagy a Ni/Cu multirétegek esetén. A multirétegeket transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgálva jól látható a multiréteges összetételi moduláció. Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Cu/Cu [148] Co-Ni-Cu/Cu [149], Co-Cu/Cu [145] multirétegeken készültek transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) mérések a mikroszerkezeti sajátságok felderítése céljából.

A fémionok hidrolízise hatékonyan ellenőrzés alatt tartható gyenge savak, pl. bórsav alkalmazásával. A bórsav disszociációja azon a pH-n indul meg, ahol a legtöbb átmeneti fém-hidroxid csapadékképződése megkezdődik. Elektrokémiai fémleválasztások esetén gyakran használnak bórsavat az elektrolitoldatban, mivel hatékonyan szabályozza a pH-t anélkül, hogy jelentős hatást gyakorolna a leválasztott anyag tulajdonságaira [143].

Co/Cu multirétegek elektrokémiai úton történő leválasztása korábban már többféle fürdőből, különböző hőmérsékleteken történt, azonban eddig a leválasztási hőmérséklet hatását még nem vizsgálták szisztematikusan.

Mágneses/nemmágneses multirétegeket G/P módban, azaz a mágneses réteget galvanosztikus, míg a nemmágneses réteget potenciosztatikus módban célszerű leválasztani. Ha a mágneses réteg leválasztása potenciosztatikus módban történik, nehéz pontosan szabályozni a mágneses réteg vastagságát [150]. Ellentétben a mágneses réteg leválasztásával, a nemmágneses réteg leválasztásakor áramkontroll helyett potenciálkontrollt célszerű alkalmazni. Ekkor a nemmágneses réteg leválasztása során a mágneses réteget alkotó atomoknak mind a további leválása, mind a már levált réteg oldódása elkerülhető. Az aktuális és a nominális rétegvastagság általában nagyon különböző lesz, ha nemmágneses réteg leválasztására a G impulzusban kerül sor. Mágneses/nemmágneses multirétegek leválasztására ezért a legcélszerűbb a G/P módot használni. Fontos a leválasztási eljárás paramétereinek optimális megválasztása is. Az optimalizációs eljárás célja, hogy a nominális összetétel és a ténylegesen meghatározható összetétel azonos legyen.

3. Célkitűzések

Munkám témája fémes nanoszerkezetek elektrokémiai úton történő leválasztása és vizsgálata, valamint az előállítási paraméterek, a leválasztott anyag mágneses ellenállása és az elektrokémiai viselkedés közötti kapcsolat tanulmányozása volt. Ezen cél megvalósítása érdekében igyekeztem a rendelkezésemre álló kísérleti technikák minél szélesebb körű felhasználására.

Elektrokémiai fémleválasztási folyamatokban a leválasztás kezdetekor kialakul egy átmeneti, tranziens szakasz, míg a leválási folyamat körülményei az állandósult állapotot el nem érik. Azonban 200 nm-nél vékonyabb bevonatok esetén ez az állandósult állapot nem biztos, hogy kialakul. A tranziens szakaszban képződő fémréteg összetétele emiatt folyamatosan változhat, ami ronthatja a bevonattól elvárt tulajdonságokat. Ezért célul tűztem ki elektrokémiai úton előállított Fe-Ni ötvözetekben a hordozóhoz közeli tartomány összetételének vizsgálatát, valamint az impulzusos és egyenáramú leválasztással készült minták összehasonlítását.

Ni-X (X = Cu, Cd, Sn) rendszerek esetében céлом volt az ötvözetben Ni mellett más preferáltan leváló fém jelenlétében ellenőrizni, hogy a preferált leválás és a komponenseloszlás (azaz a preferáltan leváló komponens viszonylagos felhalmozódása a hordozó közelében) általánosítható-e ezen rendszerekre.

Co-Cu rendszernél mágneses ellenállást mutató Co/Cu multirétegeket elektrokémiai úton állítottam elő a megfelelő fürdőösszetétel megválasztásával. Fizikai módon előállított Co/Cu multirétegek esetén a kialakuló göcképződést fémes adalékanyagok hordozóra történő párologtatásával küszöbölték ki. Céлом volt annak tanulmányozása, hogy mindez elektrokémiai leválasztással is megvalósítható-e, továbbá ezüst, bizmut és ólom mint fémes adalékanyag hatását vizsgálni a leválasztott anyag mágneses ellenállására. Mindezek mellett a bizmut tartalmú elektrolitoldatok esetében a fémleválasztást erősen savas közegben vizsgálni, mivel a savas közeg kedvez a Bi(III) sók oldhatóságának.

Co/Cu multirétegek elektrokémiai úton történő leválasztása korábban már többféle galvánfürdőből, különböző hőmérsékleteken történt, azonban eddig a leválasztási hőmérséklet hatását még nem vizsgálták szisztematikusan. Ezért céлом volt azt vizsgálni, hogy az elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multirétegek esetén a leválasztáskor alkalmazott elektrolitoldat hőmérséklete hogyan hat a leválasztott anyag mágneses ellenállására és egyéb tulajdonságaira.

Co-Ni/Cu rendszerek esetében céлом modulált összetételű fürdők különböző hőmérsékleteken előállított elektrolitikus minták mágneses ellenállásának és szerkezetének vizsgálata, ugyanis korábban ilyen irányú szisztematikus vizsgálatok még nem történtek.

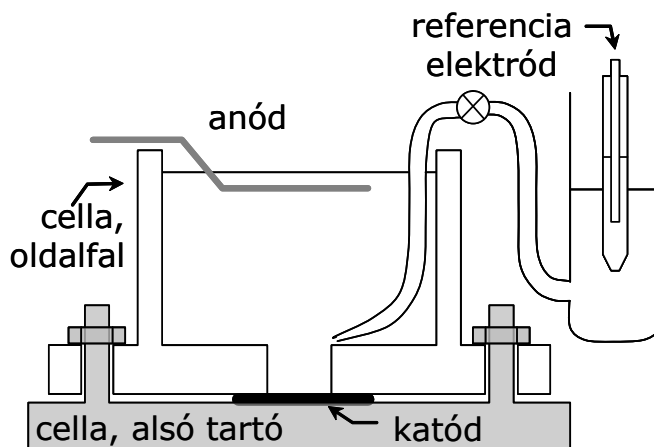
További célom volt olyan fürdők fejlesztése, melyek alkalmasak az ólom és a kobalt együttleválására folytonos filmek, ötvözetek és multirétegek előállítása céljából.

4. Mintaelőállítás, kísérleti módszerek

4.1. Elektrokémiai leválasztáshoz használt cellák és műszerek

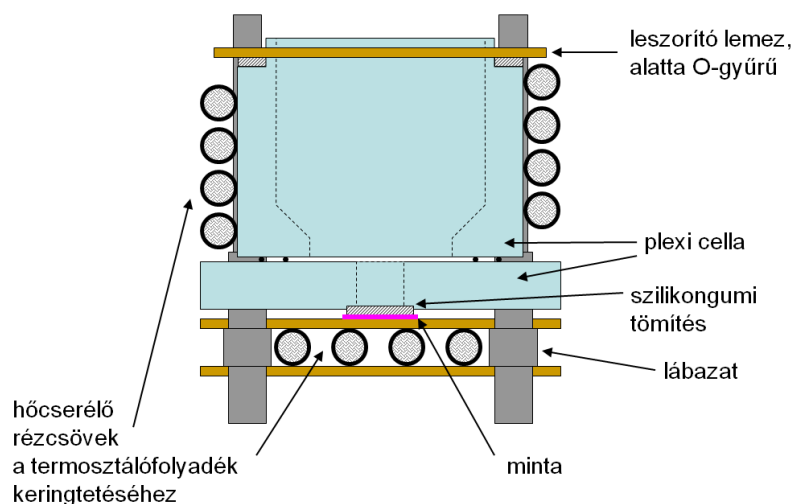
Az egyes mintákat elektrokémiai úton történő fémleválasztással – egyenáramú-, illetve impulzusos (G/P) módot alkalmazva – állítottam elő. Hordozóként 0,26 mm vastagságú (100) orientációjú Si egykristályt használtam. A szilícium lapkára 5 nm krómot párologtattak a megfelelő tapadás biztosítása miatt, valamint 20 nm rezet a kontaktus biztosításáért. Atomerő mikroszkóppal (továbbiakban AFM) történt mérések alapján a hordozó durvasága az egyes rétegek párologtatással történő felvitele után 3 nm-nek adódott [43].

A minták elektrokémiai leválasztása *ELEKTROFLEX* gyártmányú EF453 típusú potenciosztát-galvanosztáttal történt két- vagy háromelektródos cellaelrendezésben, melyet vázlatosan a 11. ábra mutat be. A katód, azaz a munkaelektród a mintakészítések esetén Si/Cr/Cu hordozó volt, de egyes elővizsgálatok során a leváló fémeknél nemesebb fémet (Cu vagy Pt) is alkalmaztam. A téglalap keresztmetszetű cella alsó, munkaelektródhoz közeli szakaszának keresztmetszete a cella többi részénél kisebb volt, és ez biztosította a munkaelektród 1,5 cm²-es felületével megegyező szűkítést. Ezáltal küszöböltük ki a szélhatást és így sikerült elérni az egyenletes árameloszlást. Az anód, azaz a segédelektród a cella nyitott felső végéről lett az oldatba merítve. Segédelektrodként mindig a magasabb leválási potenciálú fémet használtam a leválasztás során, valamint egyes vizsgálatokat inert elektróddal (pl.: Pt) végeztem. A katód potenciáljának méréséhez (galvanosztátikus üzemmód), illetve a katód potenciáljának beállításához (potenciosztátikus üzemmód és CV mérések) KCl-dal telített kalomelektrodot (SCE; Hg(l)|Hg₂Cl₂(s)|KCl(sat)) használtam. A referenciaelektród az ohmikus potenciál csökkentése érdekében egy Luggin-kapilláris segítségével volt az elektrolitoldathoz vezetve úgy, hogy a kapilláris vége minden mérésnél reprodukálható, azonos távolságban legyen elhelyezve a katódtól.



11. ábra: Háromelektródos cella elrendezése.

Azon kísérletekhez, melyek során a fürdő hőmérsékletének hatását vizsgáltam, másik cellaelrendezést használtam. A termosztált cellát vázlatosan a 12. ábra mutatja be. A katód ezen elrendezés esetében is minden esetben a Si/Cr/Cu hordozó volt, mely a termosztált cella alsó részén helyezkedett el és $0,7\text{ cm}^2$ nagyságú felülete érintkezett az elektrolitoldattal. A cella kör keresztmetszetű volt, és ennek a cellának is kisebb volt a keresztmetszete a cella alján, a katódhoz közel a szélhatás kiküszöbölése és az egyenletes árameloszlás miatt. A cella teteje zárt volt az egyenletes hőmérsékleteloszlás biztosítása miatt. Az anód össze volt építve a cella tetejével. A tető egyik nyílásába a referenciaelektrod Luggin-kapillárisa volt vezetve, míg a másikban a fürdő hőmérsékletének mérésére szolgáló hőmérő volt. A cella állandó hőmérsékletét a termosztát biztosította. A cella anizoterm volt, a referenciaelektrod hőmérséklete eltért attól a hőmérséklettől, amit a leválasztás helyén mérhettünk, mivel a kalomelektrod a nem termosztált Lugging-kapillárisban kívül volt elhelyezve.



12. ábra: Termosztált cella elrendezése.

Az elektrokémiai fémleválasztás vizes oldatokból történt. Elkészítésükhöz analitikai tisztaságú Reanal és Sigma-Aldrich vegyszereket használtam, minden egyes oldatot ultratiszta vízzel készítettem el (ELGA Purelab, fajlagos ellenállás: $18\text{ M}\Omega\text{cm}$). Egyes esetekben beállítottam az elektrolitoldat pH-ját, hogy biztosítsam az optimális feltételeket a mintakészítéshez.

4.2. Mintakészítés fordított mélységprofil-analízishez

Fe-Ni és Ni-X (X = Cu, Cd, Sn) ötvözetek fordított mélységprofil-analitikai vizsgálata esetén a fémionokat tartalmazó elektrolitoldatból történő leválasztást követően $2\text{ }\mu\text{m}$ vastag Ni fedőréteget választottam le az elkészített mintákra a mechanikai stabilitás biztosítása érdekében. Majd a Si lapkát eltörtem, és a mintát lehúztam a hordozóról, így önálló mintát kaptam a második Ni réteg

kellő szakítószilárdságának köszönhetően. A mintakészítés vázlatát és a rétegek sematikus rajzát a 7. ábra mutatja a 2.3.2. fejezetben.

4.3. Felhasznált vegyszerek és galvánfürdő összetételek

4.3.1. Fe-Ni ötvözetek

A Fe-Ni ötvözeteket a következő elektrolitoldatból készítettem: ultratiszta NiSO_4 ($0,55 \text{ mol dm}^{-3}$), FeSO_4 ($0,045 \text{ mol dm}^{-3}$), Na_2SO_4 ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), szacharin (orto-oxi-benzoészav-szulfimid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2$) ($0,2 \text{ g dm}^{-3}$) és nátrium-dodecilszulfát ($0,03 \text{ g dm}^{-3}$). A bórsav pufferáló adalékanyagként szolgált, hogy ne váljon ki fém-hidroxid csapadék az oldatból [48], míg a szacharint és a nátrium-dodecilszulfátot az esetleges hidrogénfejlődésből képződött buborékok bevonaton történő megtapadásának megakadályozása céljából adtam az elektrolitoldathoz, hogy sima, egyenletes bevonat képződjön. Mivel az elektrolitok Fe^{2+} iont tartalmaztak, a Fe(II) sót minden alkalommal frissen adtam az oldathoz, hogy ne a Fe^{2+} ion oxidálódjon Fe^{3+} ionná, majd beállítottam a pH-t 2,8-ra H_2SO_4 -val.

A fedőréteg előállítására szolgáló galvánfürdő a következő vegyszerekből készítettem: technikai tisztaságú NiSO_4 ($0,60 \text{ mol dm}^{-3}$), Na_2SO_4 ($0,20 \text{ mol dm}^{-3}$), MgSO_4 ($0,16 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($0,12 \text{ mol dm}^{-3}$) és H_3BO_3 ($0,40 \text{ mol dm}^{-3}$). A technikai NiSO_4 vegyszer 0,21% kobaltot (20 ppm Co) tartalmazott szennyezőként, ezt ICP-AES (induktív csatolású plazma-atomemissziós spektroszkópia) mérésből állapítottuk meg. Ez a szennyezés megfelelő marker a két réteg határának megkülönböztetésére abban az esetben is, ha a vizsgált réteg fő komponensei között a nikkal is jelen van.

Ciklikus voltammogramok felvétele Fe-Ni tartalmú oldat mellett vakoldatból, valamint olyan elektrolitoldatokból történt, amelyek csak az egyik fémiont tartalmazták. Ebben az esetben a hiányzó ion helyettesítése azonos koncentrációban MgSO_4 -tal történt, hogy biztosítva legyen a megfelelő ionvezetés.

4.3.2. Ni-X ($X = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Sn}$) ötvözetek

A minták elkészítéséhez analitikai tisztaságú vegyszerekből készített elektrolitoldatokat használtam, csak a fedőréteg elektrolitoldatához használtam technikai tisztaságú Ni vegyszert.

A Ni-Cu ötvözetek leválasztásához használt kétféle elektrolitoldat a következőket tartalmazta: Watts-féle fürdő: NiSO_4 ($0,85 \text{ mol dm}^{-3}$), NiCl_2 ($0,15 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($0,4 \text{ mol dm}^{-3}$), CuSO_4 ($3\text{-}30 \text{ mmol dm}^{-3}$) a pH = 2,5 volt. A szulfamátos fürdő: NiSO_4 ($0,4 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$), $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ($0,15 \text{ mol dm}^{-3}$), Na_2SO_4 ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$), CuSO_4 ($10\text{-}50 \text{ mmol dm}^{-3}$), a pH = 3,25 volt.

Ni-Cd ötvözeteket a Ni-Cu ötvözetek leválasztásához használt Watts-féle fürdőből készítettem, de CuSO_4 helyett CdSO_4 -ot tettem az elektrolitoldatba (koncentráció: $10 - 30 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Ni-Sn ötvözetek előállítására használt fürdő az előző ötvözetek készítéséhez használt elektrolitoldattal megegyező koncentrációjú NiSO_4 -ot, NiCl_2 -ot és H_3BO_3 -at tartalmazott. Azonban a pH-t egyre állítottam be, hogy az Sn^{2+} kationok hidrolízisét elnyomjam. Az SnCl_2 koncentráció 3 illetve 10 mmol dm^{-3} volt.

Ciklikus voltammogramok felvétele Ni-X tartalmú oldat mellett ebben az esetben is történt vakoldatból, valamint olyan fürdőkből, amelyek csak az egyik fémiont tartalmazták, ekkor a hiányzó ion helyettesítése azonos koncentrációban MgSO_4 -tal lett megvalósítva, hogy biztosítva legyen a megfelelő ionerősség.

A nikkel fedőréteget a Fe-Ni ötvözetek fedőrétegének leválasztására használt fürdő összetételével megegyező elektrolitoldatból készítettem.

4.3.3. Fürdő hőmérsékletének hatása Co/Cu és Co-Ni/Cu multirétegek esetében

Co/Cu multirétegeket a következő fürdőből készítettem: CoSO_4 ($0,8 \text{ mol dm}^{-3}$), CuSO_4 ($0,015 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) és $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$).

Co-Ni/Cu minták leválasztása két elektrolitoldat változtatott arányú keverékéből történt. Mindkét oldat tartalmazott CuSO_4 -ot ($0,015 \text{ mol dm}^{-3}$), Na_2SO_4 -ot ($0,3 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 -at ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$) és $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -at ($0,15 \text{ mol dm}^{-3}$). Az egyik CoSO_4 -ot ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), a másik NiSO_4 -ot ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). Mindkét elektrolitoldat pH-ja 3,25 volt [14]. Az előállított oldatok megfelelő arányú keverésével elérhető volt, hogy csak a két mágneses fém sójának egymáshoz viszonyított koncentrációja változzon úgy, hogy közben a nemmágneses komponensek koncentrációja, a mágneses komponensek összkoncentrációja, valamint a pH állandó maradjon.

4.3.4. Különféle ionok hatása Co/Cu multirétegek leválasztására

Co/Cu multirétegek készítéséhez mindig analitikai tisztaságú vegyszereket használtam. Különböző adalékanyagot tartalmazó kobalt és réz tartalmú galvánfürdőket készítettem, a kölcsönös oldhatósági vizsgálatoknak megfelelő anion koncentrációval.

Adalékanyagként ezüstiont tartalmazó fürdő két elektrolitoldat megfelelő arányú keverékéből készült. Az egyik galvánfürdő a következőket tartalmazta: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ($0,015 \text{ mol dm}^{-3}$), és H_3BO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$), a másik a többi komponens változatlan koncentrációja mellett $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ helyett azonos koncentrációban AgClO_4 -ot tartalmazott.

Adalékanyagként bizmutot tartalmazó fürdő acetátiont, kloridiont, szulfátiont vagy szulfamátiont tartalmazott. Nehézséget jelentett, hogy Bi_2O_3 a legtöbb oldatban nem vagy csak

nehezen oldódik. A bizmut hatásának felderítése céljából minden egyes anion koncentráció esetén kétféle elektrolitoldatból történt a leválasztás, egyrészt egy bizmutot nem tartalmazó, másrészt egy bizmuttartalmú oldatból. Acetátionos, szulfátionos és szulfamátionos fürdők esetében a bizmutot tartalmazó oldat bizmuttartalmát a Bi_2O_3 szolgáltatotta, míg kloridion tartalmú fürdő esetében BiCl_3 . Az acetátaniont tartalmazó galvánfürdő a következőket tartalmazta: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($0,4 \text{ mol dm}^{-3}$), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($0,013 \text{ mol dm}^{-3}$) és CH_3COOH ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Kloridiont tartalmazó elektrolitoldat a következő vegyszerekből készült: CoSO_4 ($0,71 \text{ mol dm}^{-3}$), CoCl_2 ($0,19 \text{ mol dm}^{-3}$), CuSO_4 ($0,015 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($0,4 \text{ mol dm}^{-3}$) és NaCl ($0,34 \text{ mol dm}^{-3}$), az oldat pH-ját 2-re állítottam be [12]. Ez a pH megfelelő, mivel a BiCl_3 savas közegben megfelelően oldódik, valamint a Co oldódási potenciálja pozitív irányba tolódik el, ha a pH csökken [144]. Szulfamátion tartalmú galvánfürdő a következőket tartalmazta: CoSO_4 ($0,74 \text{ mol dm}^{-3}$), CuSO_4 ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$) és $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$), az elektrolitoldat pH-ja 3,25 volt.

4.3.5. Co-Pb bevonatok

Co-Pb bevonatok készítése során a legtöbb esetben a segédelektrod ólom volt. A galvánfürdő megfelelő anion koncentrációjának megválasztásakor problémát jelentett, hogy az ólom a legtöbb elektrolitoldat esetén a fürdőben lévő anionnal csapadékot képez. Ólom leválasztása során nem alkalmazhatók a hagyományos szulfát- vagy szulfamátiont tartalmú galvánfürdők, mivel ólom-szulfát csapadék képződik. Az ólomra és a kobaltra végzett kölcsönös oldhatósági vizsgálatok alapján négyféle fürdőből, acetát-, klorid-, nitrát- és perklorátiont tartalmazó oldatból készítettem Co-Pb bevonatokat.

Mindegyik galvánfürdő kobaltkation koncentrációja azonos volt. Kloridanion tartalmú elektrolitoldat esetében az oldhatósági probléma miatt az ólom-koncentráció fele akkora volt, mint a másik két fürdő esetében. Az oldathoz még KCl -ot adagolva közel telített oldatot kaptam. Az acetátion tartalmú fürdőhöz ecetsavat adagoltam, mivel az acetátion lúgosan hidrolizál. A nitrátos és a kloridos fürdő nem eredményezett tömör fém rétegeket. Az egyes elektrolitoldatok összetételét az 1. táblázatban foglaltam össze.

oldatösszetétel	Koncentráció / mol dm ⁻³			
	acetátos fürdő	perklorátos fürdő	nitrátos fürdő	kloridos fürdő
Co(CH ₃ COO) ₂	0,4	---	---	---
Pb(CH ₃ COO) ₂	0,013	---	---	---
CH ₃ COOH	0,1	---	---	---
Co(ClO ₄) ₂	---	0,2	---	---
Pb(ClO ₄) ₂	---	0,015	---	---
H ₃ BO ₃	---	0,2	---	---
Co(NO ₃) ₂	---	---	0,4	---
Pb(NO ₃) ₂	---	---	0,013	0,006
CoCl ₂	---	---	---	0,4
KCl	---	---	---	2,5
fürdő pH-ja	5,15	4,55	4,55	4,55

1. táblázat: Co-Pb bevonatok leválasztásához használt galvánfürdők összetétele.

4.4. Analitikai vizsgálati módszerek

Az elektrokémiai fémleválasztással készült minták elemösszetételének elemzése egy JEOL JSM 840 típusú pásztázó elektronmikroszkóp RÖNTEC gyártmányú elemző szondájával történt, a minta 1 mm² területén, mintánként jellemzően három ponton, 25 kV feszültség mellett.

Elektrokémiai kvarckristály mikromérleggel (EQCM) történő mérésekhez SRS-200 műszert és arannyal bevont kvarckristályt használtam. A kristály alaphétfrekvenciája 5 MHz volt.

A mélységprofil-analitikai vizsgálatokat Debrecenben az MTA ATOMKI Elektron-spektroszkópiai és Anyagtudományi Osztályán az SNMS/SIMS Laboratóriumban működő szekunder semleges tömegspektrométerrel (SNMS) végezték. A műszer egy INA-X (SPECS GmbH, Berlin) gyártmányú SNMS készülék volt. Az ionokkal bombázott kör alakú terület 2-3 mm átmérőjű volt, amit Ta maszkkal határoltak el. Az Ar⁺ ionok 350 keV energiával rendelkeztek a porlasztás során. Ez az ionenergia egy nagyságrenddel kisebb annál, mint ami általában használatos a felületi rétegek eltávolítására pl. XPS esetében. Ez az energia elég kicsi ahhoz, hogy a mintában a porlasztás során nem okoz számottevő keveredést. A mélységprofil-függvények ($y_i(d_{SP})$) számolásának módját a primer $I(t_{SP})$ függvényből a [13] cikkben hivatkozásban részletesen megadják. A mélységi komponens-eloszlással kapcsolatos bonyolultabb számításokat egy MAPLE programban futtatott algoritmus segítségével lehet megoldani [92].

A mélységprofil számításokhoz az egyes minták vastagságát szintén Debrecenben, ugyanezen laboratóriumban mérték egy Ambois Technology gyártmányú, 1 nm-es vertikális felbontású profilométerrel.

4.5. Fizikai vizsgálati módszerek

A leválasztott anyagok mágneses ellenállásának mérésére egy 8 kOe nagyságú mágneses tér elérésére alkalmas vasmagos, léghűtéses elektromágnes szolgált 4,0 cm-es légréssel. A forgatható mintatartó ebbe a légrésbe került. A mintatartó két részből áll, egy elektródokkal rendelkező plexi, és egy, a minta felületének elektródokhoz való szorítására alkalmas mintatartó tető. A mágneses ellenállás mérés úgy történt, hogy a mintatartóban négy pontos ellenállásméréshez kontaktáltam az egyes mintákat, majd a mágneses ellenállást minden esetben longitudinális (LMR) és transzverzális (TMR) elrendezésben is megmértem. Longitudinális elrendezésben a mágneses tér és az áram iránya párhuzamos, míg transzverzális elrendezés esetén merőlegesek egymásra.

A röntgendiffraktogramok az ELTE Anyagfizikai Tanszékének Philips X'pert típusú Θ - 2Θ rendszerű por röntgendiffraktométerével készültek, melyben a réz katód $K\alpha$ vonalát alkalmaztuk. A vizsgált szögtartomány minden esetben 20 - 100° , a lépésköz pedig $0,02^\circ$ volt.

A diffrakciós csúcsok 2Θ pozíciói, a Miller-indexek (h , k , l), a röntgensugár hullámhossza (λ) és a rácsparaméter (a) között a következő összefüggés áll fenn:

$$\frac{\sin^2 \Theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (9)$$

A röntgendiffraktogramok mennyiségi elemzéséhez mindegyik jól látható csúcsot Pearson-VII függvénnyel illesztettem, a függvény maximum helyeit fogadtam el a csúcsok helyének, valamint az illesztésből a csúcsok szélességét is megkaptam. Felhasználva a csúcspozíciókat, jelen esetben nem a h , k , l Miller-indexeket, hanem a rácsparamétereket véve ismeretlennek, meghatározhatjuk az egyes Co-Pb granuláris elegyek átlagos rácsparaméterét (a), fcc szerkezetet feltételezve az alábbi kifejezés alapján:

$$a = \sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2)\lambda^2}{4\sin^2 \Theta}} \quad (10)$$

Az egyes $a_{h,k,l}$ értékeket $\cos \Theta - \operatorname{ctg} \Theta$ függvényében ábrázolva és a pontokra egyenest illesztve, annak tengelymetszetéből megkaphatjuk a $\Theta = 90^\circ$ -ra extrapolált rácsparaméter-értéket, a_0 -t, ami jobb eredményt szolgáltat annál, mintha csak egyes reflexiókat vennénk figyelembe [151].

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Ötvözetek hordozóhoz közeli összetételének vizsgálata

Elektrokémiai fémleválasztási folyamatokban a leválasztás megkezdésekor mindig van egy tranziens szakasz, amíg a leválási folyamat körülményei elérik az állandósult állapotot. Ultravékony (kb. 200 nm alatti teljes vastagságú) bevonatok esetében ez az állandósult állapot esetleg ki sem alakul. A tranziens szakaszban képződő fémréteg összetétele folyamatosan változhat, így a komponensek móltörtjének a növekedési irányban gradiense van. Különösen mágneses anyagoknál ez ronthatja az elvárt tulajdonságokat, például a változó összetétel változó rácsállandót is jelent.

5.1.1. Fe-Ni ötvözetek

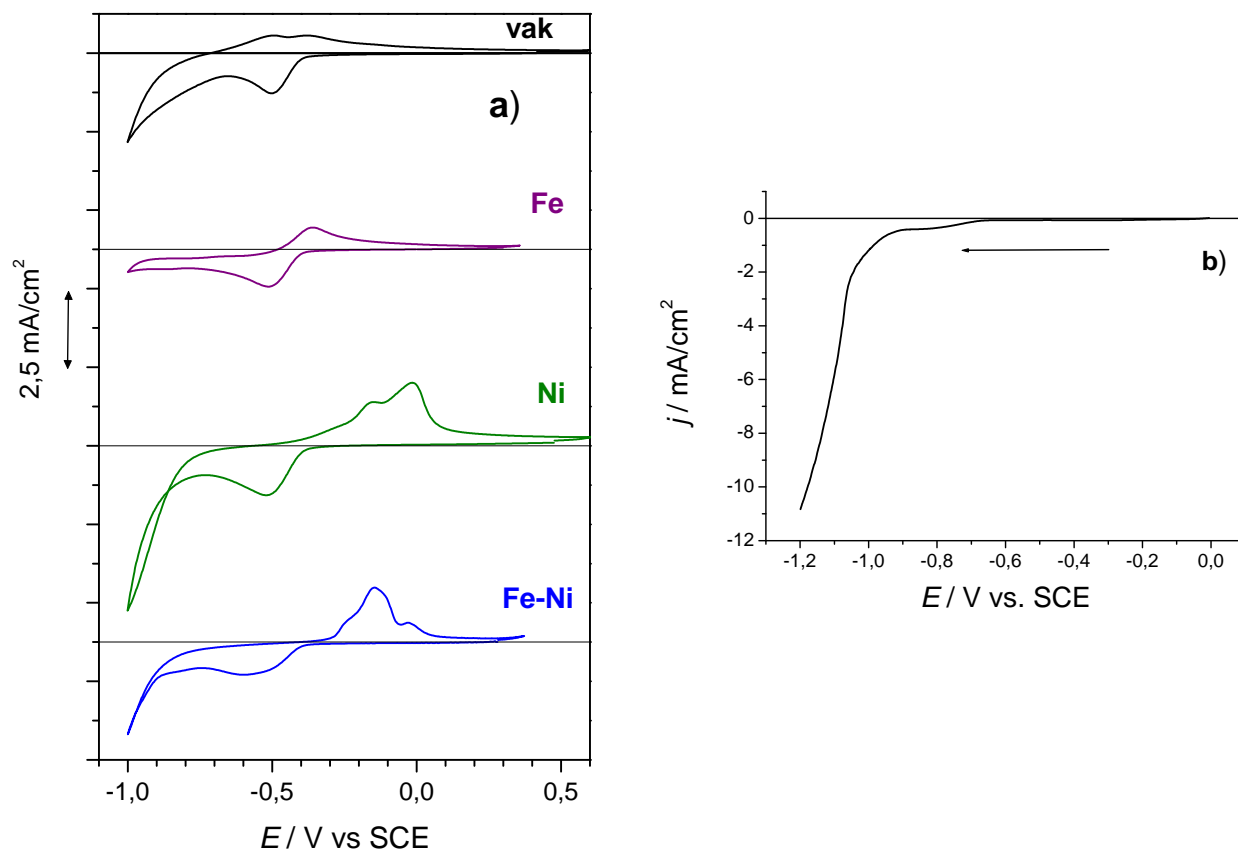
Fe-Ni rendszerek esetében a két fém anomálisan válik le egymás mellett, azaz a kevésbé nemes fém, jelen esetben a Fe, feldúsul az ötvözetben. A két fém standardpotenciál értékei a következők: a $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$ rendszer esetében -0,230 V, míg a $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$ esetében -0,440 V.

5.1.1.1. A Fe-Ni rendszer polarizációs jellegzetességei

A Fe-Ni ötvözetek polarizációs jellegzetességeinek vizsgálatát ciklikus voltammetriával végeztem. A hordozó, és egyben a munkaelektrod platinalemezt volt. A görbék felvételekor a pásztázás minden esetben 5 mV/s sebességgel történt. A polarizációs jellegzetességek megállapításához nemcsak a későbbiekben leválasztáshoz is használt elektrolitoldatból vettem fel ciklikus voltammogramot, hanem az egyes fémeket külön-külön, valamint egyik fém sem tartalmazó fürdőkből is. Az egyes voltammogramokat a 13. ábra tartalmazza. A ciklikus voltammogramot réz elektródon (13.b) ábra) csak katódos irányban vettem fel, hogy elkerüljem az elektród oldódását.

Annak ellenére, hogy a galvánfürdőt a ciklikus voltammogram felvétele során nem oxigénmentesítettem, az oxigén redukciójára utaló csúcs kicsi, alig látható. A +0,41 V kezdeti potenciálnál lévő csúcs a H_3O^+ ionok redukciójából származik. A hidrogénfejlődés -0,65 V potenciálnál kezdődik a vasat és nikkelt nem tartalmazó vak oldat esetében. A fürdő összetevőinek (pl. szacharin és nátrium-dodecilszulfát) blokkoló hatása megakadályozza a jól meghatározott hidrogén oxidációs csúcs megjelenését az anódos pásztázási irányban. Ni^{2+} és Fe^{2+} kationok jelenlétében a H_3O^+ redukciós csúcsa látható, de a hidrogénfejlődés intenzitása katódosabb potenciáloknál a kation természetétől függ. A hidrogénfejlődést a Fe^{2+} ionok jelenléte megakadályozza, ellentétes irányba történő pásztázás esetén az anódos csúcs jelzi vas képződését. A nikkelt leválása -0,8 V potenciálnál kezdődik. A Ni és Fe-Ni tartalmú elektrolitoldatok ciklikus

voltammogramjából leolvasott áramsűrűségek közti különbség azt mutatja, hogy a vas inhibeálja a Ni leválasztását. A leválási és az oldódási potenciálok egymáshoz képest eltolódnak, így a Ni a pásztázás során a vártól lassabban fogy el, és oldódása még nagy anódos potenciálok mellett is észlelhető (13. a) ábra).



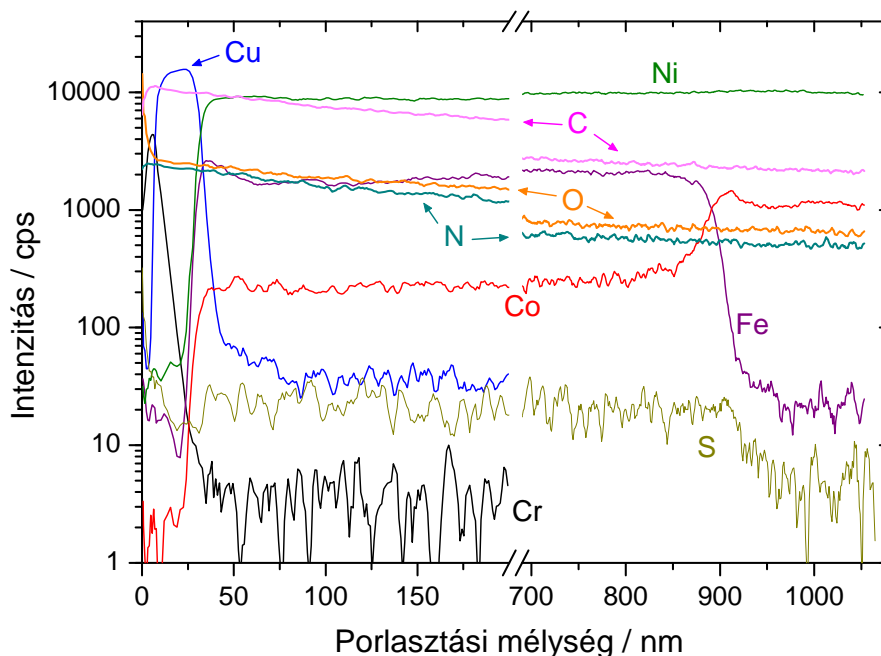
13. ábra: A Fe-Ni rendszer polarizációs jellegzetességei.

- a) Pt elektródon, 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel felvett polarizációs görbék különféle ionok jelenlétében.
 b) Cu elektródon, szélesebb potenciáltartományban, csak katódos irányban 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel felvett polarizációs görbe.

A Fe-Ni galvánfürdő polarizációs viselkedése összhangban van az irodalmi adatokkal, abban az értelemben, hogyha mindkét fémion egyszerre van jelen az elektrolitoldatban, akkor ezen fémek leválasztási folyamatai nem szeparálhatóak el egymástól [48, 49, 55-58, 69, 78, 152]. Negatívabb potenciáloknál (13. b) ábra) a katódos áramsűrűségek monoton növekedése figyelhető meg. Tehát a polarizációs görbék semmilyen információt nem adnak a leválasztott anyag összetételéről.

5.1.1.2. A mélységprofil-analitikai mérések általános jellemzői

Egy tipikus, Fe-Ni ötvözet SNMS-sel készült fordított mélységprofil-elemzés eredményét a 14. ábra mutatja.



14. ábra: SNMS-sel készült fordított mélységprofil-elemzés eredménye
($0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ iont tartalmazó elektrolitból $-17,75 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűség mellett impulzusos
leválasztással készült minta).

Világos összefüggések láthatók a porlasztás hatására a fő elemek móltörtjeinek változásában. Amikor a hordozó rézrétegének porlasztása befejeződött és a Fe-Ni réteg porlasztása elkezdődött, a réz jelének eltűnésével egyidőben elkezdt mind a vas, mind a nikkel jelének intenzitása növekedni. A minta és a fedőréteg határán, azaz Fe-Ni/Ni(Co) határán a vas jelének intenzitása lecsökken, míg a technikai tisztaságú nikkel vegyszer kobalt szennyezője miatt elkezdt a kobalt jelének intenzitása növekedni. A Fe-Ni rétegben megfigyelhető egy nagyjából konstans S intenzitás, ami azt jelzi, hogy a kén a szacharin redukciójából származik. A fedőrétegben a kén jelének eltűnése utal az oldat szacharin hiányára [17].

Mélységprofil-analitikai módszerrel egyes szennyezések meghatározására nincs mód. Ebbe a csoportba tartoznak a könnyű elemek, mint például a szén, a nitrogén és az oxigén, melyek jelentős mennyiségben vannak jelen az SNMS készülék nagyvákuumában. Mivel az O, C és N intenzitásának legnagyobb része a maradék gázokból származik, ezért ezen elemek koncentrációját a mintában a háttérjel időfüggésének következtében nem tudjuk meghatározni. A jelek intenzitása az egész porlasztási folyamat során folyamatosan és egyenletesen változik, ez annak a bizonyítéka,

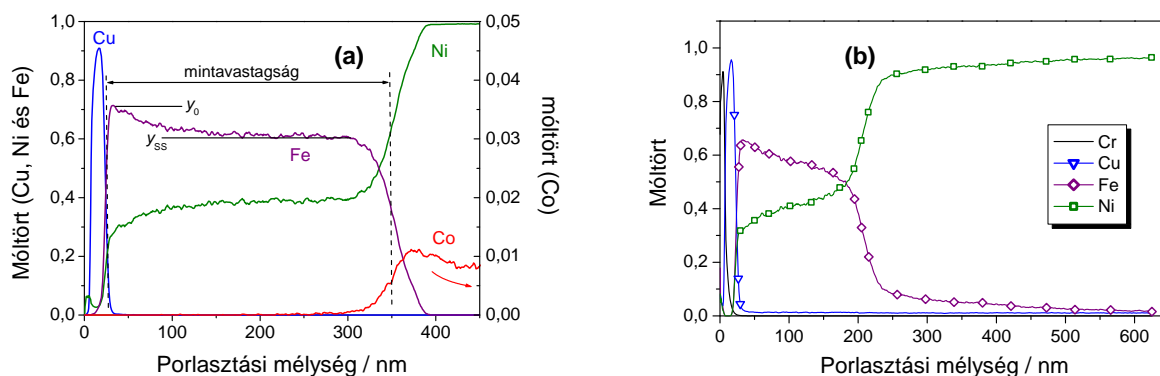
hogy az adott elemek jele a mintán kívüli hatásokból származik. Az adott háttér mellett akkor észlelhetnénk számottevő változást a detektált jelben, ha koncentrációjuk a bevonatban elérné a 0,2 at%-ot.

Ezen megfigyeléseink összhangban vannak Gadad és Harris [51] megállapításaival, miszerint az oldatok bórsav tartalma alacsony oxigéntartalomhoz vezet. Azonban Tabakovic és munkatársai [153] azt találták, hogy fém-klorid tartalmú elektrolitoldatból leválasztott anyagok különböző oxigéntartalommal rendelkeznek. Ez annak fontosságára hívja fel a figyelmet, hogy nem mindegy, milyen fémsóból készült a leválasztáshoz használt galvánfürdő.

5.1.1.3. Egyenáramú leválasztással készült ötvözetek mélységprofilja

Egyenáramú elektrokémiai leválasztással készítettem Fe-Ni mintákat, majd az elkészített mintákon SNMS-sel fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatokat végeztek. Két, különböző áramsűrűség mellett leválasztott minta vizsgálatának eredményét a 15. ábra tartalmazza. A porlasztási mélység függvényében ábrázoltam a mintát felépítő fémek móltörtjét. A 15. a) ábra mintája $-5,9 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséget alkalmazva, 250 s alatt készült, az áramhatásfok 66% volt. A bal oldali függőleges tengelyen a réz, a nikkel és vas móltörtjét, míg a jobb oldali tengelyen a kobalt móltörtjét ábrázoltam az egyszerűbb szemléltetés érdekében. A hordozóból származó króm móltörtjét nem tüntettem fel a könnyebb áttekinthetőségért. Az ábráról jól leolvasható a vas kezdeti koncentrációja (y_0), a vas állandósult koncentrációja (y_{ss}), valamint a minta rétegvastagsága is. A minta határát az az inflexiós pont jelzi, ahol a Fe móltörtje elkezd csökkenni, ugyanis ekkor már nem történik további Fe leválás. Ezzel a folyamattal egyidőben a Ni móltörtje elkezd növekedni a fedőréteg Ni-tartalma miatt, valamint megjelenik a fedőrétegből származó Co szennyeződés. A minta kezdetét a hordozó Cu jelének eltűnése jelzi, a két érték különbsége tekinthető az adott minta rétegvastagságának. Ezt a rétegvastagságot elosztva a Faraday-törvényből számított nominális rétegvastagsággal, megkapjuk az áramhatásfokot.

A kezdeti és az állandósult móltört egyenárammal leválasztott minták esetén könnyen meghatározható a mélységprofil-analitikai mérésekből, ha a minták készítésekor alkalmazott katódos áramsűrűség abszolút értéke nagyobb, mint 6 mAcm^{-2} .



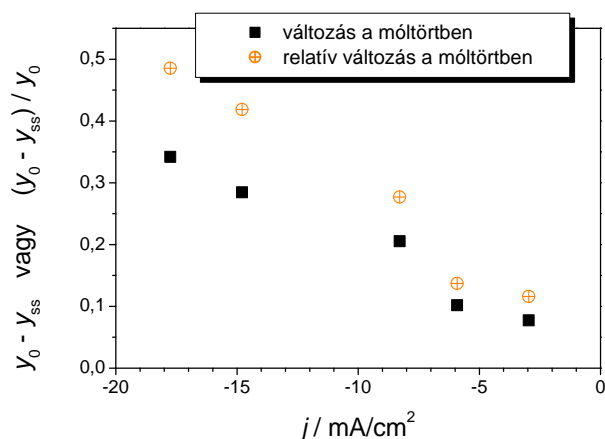
15. ábra: Egyenáramú leválasztással készült Fe-Ni minták fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredménye. A vas koncentrációja a leválasztáshoz használt elektrolitoldatban $0,045 \text{ mol dm}^{-3}$ volt.

- a) $-5,9 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséget alkalmazva, 250 s alatt készült minta, az áramhatásfok 66%.
 b) $-2,96 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűség mellett, 504 s alatt készült minta, az átlagos áramhatásfok 35%, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,045 \text{ mol dm}^{-3}$.

Kis áramsűrűségek esetében az áramhatásfok olyan alacsony értéket ad, hogy a minta vastagsága alatta marad a számított, névleges értéknek, azaz a 100%-os áramhatásfoknak. Ebben az esetben az a tartomány, amely felett a vas összetételének csökkenése kiterjed, nagyobb, mint 200 nm. Az áramhatásfok csökkenésével párhuzamosan a minták felülete érdekesebbé válik, ami még szabad szemmel is jól látható. Ennek tudható be, hogy a Fe-Ni//Ni(Co) határfelület kevésbé éles, mint ideális esetben lenne. Mindezen tulajdonságok láthatók a minta mélységprofiljáról készült 15. b) ábrán.

Az egyenáramú leválasztással készült minták összetételének változását, azaz a vas móltörtjének kezdeti és állandósult állapotai közötti abszolút és relatív különbséget a leválasztási áramsűrűség függvényében a 16. ábrán foglalom össze. A vas móltörtjének kezdeti és állandósult állapotai közötti különbség megközelítőleg lineárisan növekszik a leválasztáskor alkalmazott áramsűrűséggel. A kísérletek során a legnagyobb alkalmazott áramsűrűség $-17,5 \text{ mA cm}^{-2}$ volt. Ebben az esetben a vas móltörtje a leválás állandósult állapotának elérése után csak a fele a kezdeti értéknek. A 16. ábra világosan mutatja, hogy egyenáramú leválasztást alkalmazva nem lehet ultravékony réteget egyenletes összetétellel előállítani.

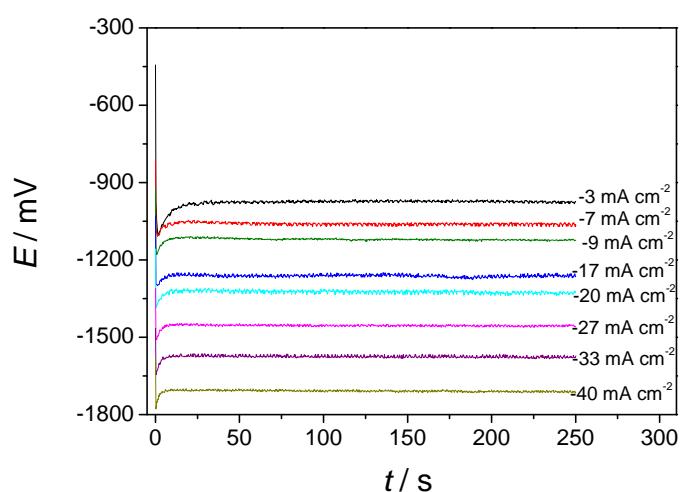
Az általam előállított egyenáramú mintákat állandósult állapotaik szempontjából összehasonlítva néhány korábbi eredménnyel, látható, hogy a különböző ötvözetek elektrokémiai leválasztása alatt a stabilizációt nem lehetett közvetlenül kapcsolatba hozni más paraméterekkel. Ni-Co ötvözetek [S1], Fe-Co-Ni [17] és Cu-Co-Ni [S1] ternér ötvözetek állandósult összetételének eléréséhez szükséges távolság 150-200 nm volt, ami Ni-Cd [S1] ötvözetek esetében 90 nm volt. Összehasonlítva a minták előállításának adatait, látható, hogy a fürdőben kisebb koncentrációban jelen lévő ötvözetkomponens nem lehet a meghatározó paraméter.



16. ábra: A leválasztott anyag Fe móltörtjének a kezdeti és állandósult állapotok közötti abszolút és relatív különbsége az áramsűrűség függvényében ábrázolva egyenárammal leválasztott minták esetében.

Meg kell azonban jegyezni, hogy a legtöbb egyenáramú leválasztással készült binér és ternér ötvözet [S1 17, 79, 154] esetében a preferáltan leváló, az oldatban kisebb koncentrációban jelen lévő ötvöző komponens bevonatbeli koncentrációja a vastagság függvényében minimumon megy át, majd a koncentrációja újra nő a hordozóhoz közeli zónában. A minimum azt jelzi, hogy a kiürített zóna vastagsága nem monoton változik az áram megindulása után. Természetes konvekció indul meg, a kimerített zóna összezsugorodik és a katód közelében növekszik a koncentrációgradiens. Ezért a preferáltan leváló összetevő móltörtjének nem változó szakasza az elektrolitoldatban a tömegtraszportváltozás hatására létrejövő állandósult állapot elérésének tulajdonítható.

Végeztem kronopotenciometriás méréseket is különböző áramsűrűségek mellett, melyeket a 17. ábrán ábrázoltam.



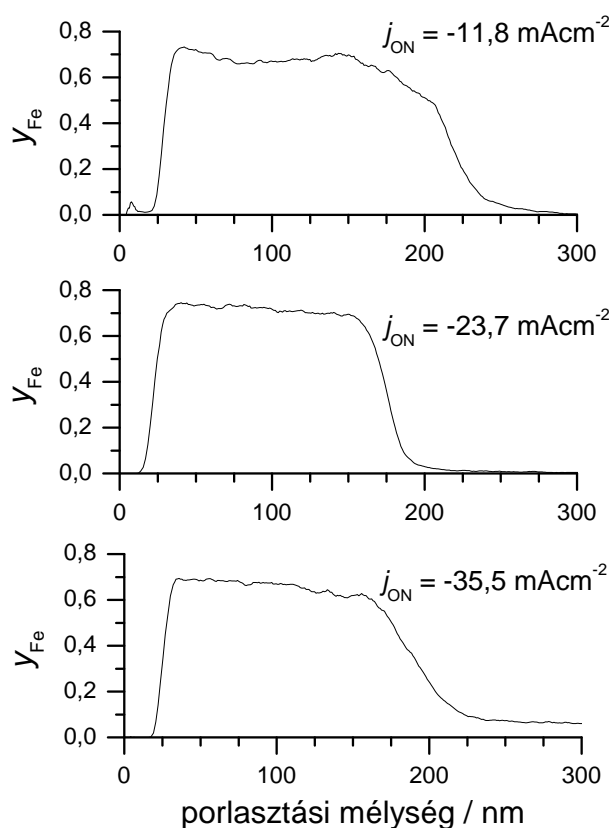
17. ábra: A különböző áramerősségek mellett (-3 – -40 mA cm⁻²) végzett kronopotenciometriás mérések eredménye.

A kronopotenciometriás mérések eredményei azt mutatják, hogy az elektródpotenciál hirtelen változása a leválasztás kezdeti szakaszában a kapacitív tranziens miatt jön létre. A potenciálcúcs kiugró értéke több mint 5-6 másodpercig tart, ennek az tranziens szakasznak a hossza független az

áramsűrűségtől a -3 és -35 mAcm^{-2} közötti áramsűrűség-tartományban. Az állandósult állapotban kialakuló leválasztási potenciál minden esetben 60-70 mV-tal volt kevésbé negatív, mint a kezdeti potenciálcsúcs. Ezért arra a következtetésre jutottam, hogy a leválasztás kezdetén ez a potenciáltranzienst nem közvetlen kapcsolatban a leválasztott anyag összetételének változásával.

5.1.1.4. Impulzusos leválasztással készült Fe-Ni ötvözetek mélységprofilja

Az egyenáramú minták mellett impulzusos leválasztással is készítettem Fe-Ni mintákat mélységprofil-analitikai vizsgálatokhoz. A 18. ábra három impulzusos leválasztással készült Fe-Ni minta mélységprofil-analitikai vizsgálatából kapott eredményeket mutatja. Az egyértelműség kedvéért csak a Fe móltörtjét ábrázoltam. A minták $0,045 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ iont tartalmazó elektrolitoldatból készültek, az áramimpulzus 0,1 s, míg az árammentes impulzus 0,4 s ideig tartott mindegyik minta elkészítése esetén.

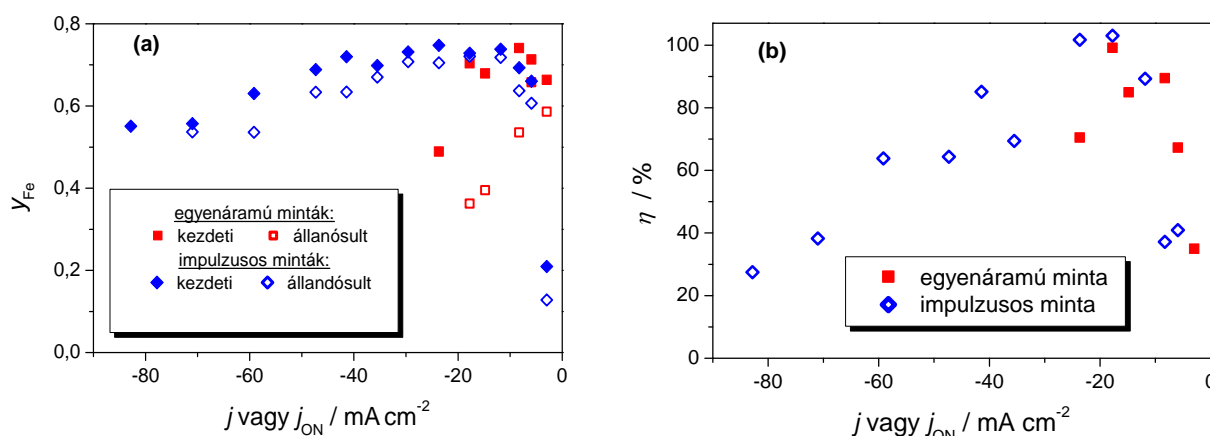


18. ábra: Impulzusos leválasztással készült három Fe-Ni minta mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredménye, csak a Fe móltörtjét ábrázolva. A minták $0,045 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ iont tartalmazó elektrolitból készültek, az áramimpulzus 0,1 s, míg az árammentes impulzus 0,4 s ideig tartott mindegyik minta elkészítése esetén.

Impulzusos leválasztással készült minták esetében a vas kezdeti és állandósult móltörtje csak elhanyagolható mértékben különbözik egymástól. Ennek az az oka, hogy a 0,4 másodperces árammentes impulzus elég hosszú ahhoz, hogy a katód környezetében kiürült elektrolitoldatban ismét visszaálljon a fémion koncentráció az eredetihez közeli értékre, így a következő áramimpulzusban leválasztott anyag olyan összetételű lesz, mint az előző impulzusban leválasztott.

Impulzusos leválasztást alkalmazva az áramsűrűséget szélesebb tartományban lehetett változtatni, mint egyenáramú leválasztás esetében. Míg egyenáramú leválasztásnál -30 mA cm^{-2} -nél nagyobb áramsűrűséget alkalmazva szabad szemmel is jól látható durvaságú és porózus felületű mintát tudunk csak készíteni, addig impulzusos leválasztással lehetséges volt -85 mA cm^{-2} áramsűrűség mellett, 0,2 cikluskitöltést alkalmazva homogén felületű mintákat leválasztani. Ezen nagy áramsűrűség alkalmazhatósága összhangban van az impulzusos leválasztás általános elméletével [32, 33].

A 19. ábra az egyenáramú és impulzusos leválasztással készült Fe-Ni minták kezdeti és állandósult összetételét foglalja össze a két módszer összehasonlítása céljából. A 19. a) ábrán az egyenárammal és impulzusos módszerrel leválasztott minták SNMS méréseiből leolvasott kezdeti és állandósult vaskoncentrációkat ábrázoltam az áramsűrűség függvényében, míg a 19. b) ábrán az egyenáramú és impulzusos leválasztással készült minták áramhatásfokát az áramsűrűség függvényében.



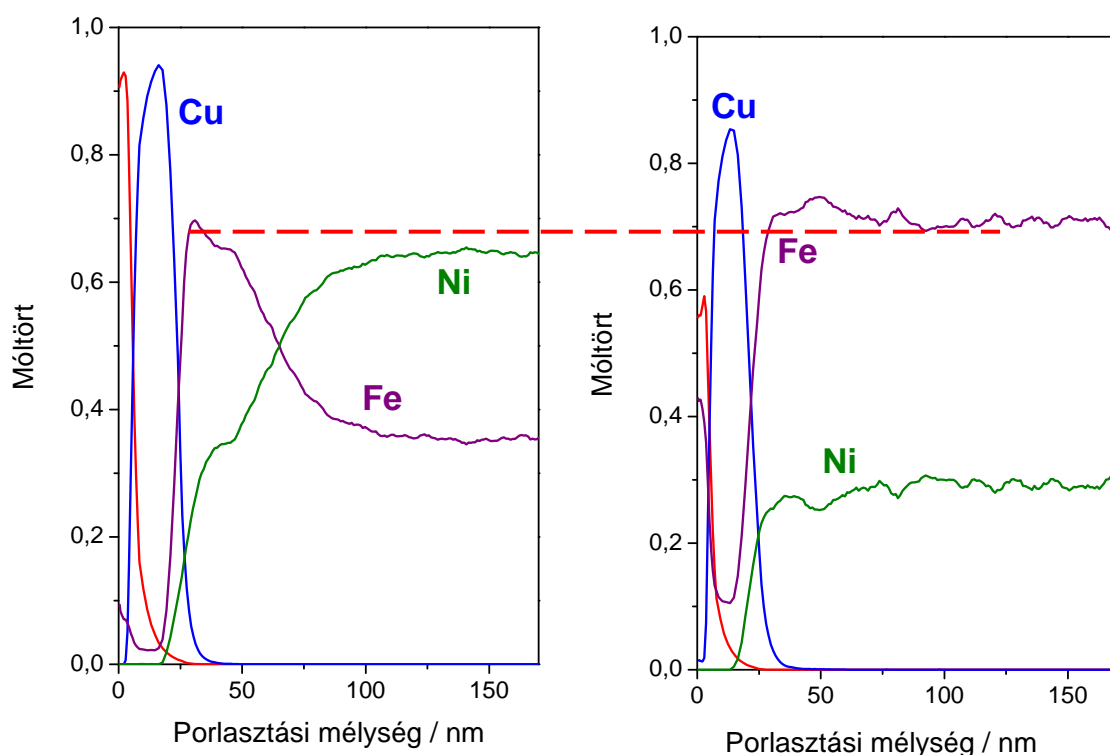
19. a) ábra: A kezdeti és az állandósult összetétel az áramsűrűség függvényében ábrázolva egyenáramú és impulzusos leválasztással készült Fe-Ni minták esetében.

19. b) ábra: Fe és Ni áramhatásfoka az áramsűrűség függvényében ábrázolva egyenárammal és impulzusos leválasztással készített Ni-Fe minták esetében. A minták megegyeznek a 19. a) ábra mintáival

Megfigyelhető az egyenárammal és az impulzusos leválasztással készült minták közti különbség: a 16. ábrán látható, hogy míg az egyenárammal leválasztott minták összetétele a leválasztás kezdete után változik, addig az impulzusos leválasztással készült minták esetében az állandósult és a kezdeti vasatomszázalék között alig van különbség, tehát összetételében egyenletes mintát kapunk. Az impulzusos leválasztással készült minták kezdeti összetétele független az áramsűrűségtől a -12 és -30 mA cm^{-2} közötti tartományban. Érdekesség, hogy a leválasztott anyag állandó összetételének áramsűrűség-tartománya egybeesik azzal a tartománnyal, ahol a hatásfok a legnagyobb (19. b) ábra). Az áramhatásfok a mélységprofil-analitikai vizsgálatok eredményeiből

származó mintavastagság (15. a) ábra szerint) és a Faraday törvényből 100% áramhatásfok mellett számított nominális mintavastagság hányadosa. A leválasztási optimum -20 mA cm^{-2} -nél van. Jól látható, hogy az egyenáramú leválasztással készült minták áramhatásfokának nagy szórása van, míg impulzusos leválasztással készült minták esetében szisztematikusan változik. Azonban az áramhatásfok értéke viszont mindkét csoportból származó minták esetében közel azonos.

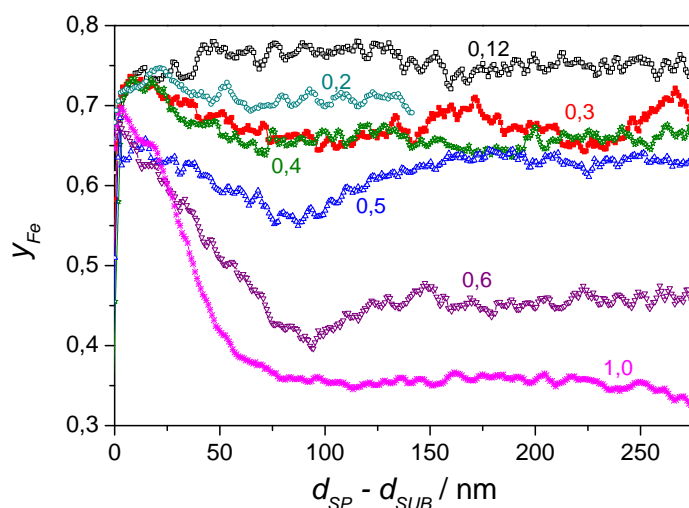
A 20. ábrán egymás mellett ábrázoltam azonos áramsűrűség ($j_{\text{DC}} = j_{\text{ON}}$) mellett egyenáramú és impulzusos leválasztással készült minták SNMS méréséből kapott eredményeket.



20. ábra: Azonos ($j_{\text{DC}} = j_{\text{ON}} = -17,75 \text{ mA cm}^{-2}$) áramsűrűség mellett egyenáramú (bal oldali ábra) és impulzusos (jobb oldali ábra) leválasztással készült Fe-Ni minták fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredménye.

A 20. ábrán a szaggatott piros vonal világosan mutatja, hogy a kezdeti összetétel az egyes mintáknál mindkét leválasztás esetében közel azonos, mivel impulzusos leválasztásnál minden egyes impulzus során az egyenáramú leválasztással készült minta kezdeti összetételével megegyező összetételű ötvözetet választunk le, ugyanis az árammentes impulzusban elegendő idő van arra, hogy a katód környezetében ismét visszaálljon a fémion koncentráció az eredetihez közeli értékre. Így impulzusos leválasztás esetében a növekedési irányban egyenletes komponens-eloszlású mintát kapunk, míg az egyenáramú leválasztással készült minta zónás.

A különböző cikluskitöltési idő mellett leválasztott minták lokális összetételének vastagságfüggését a 21. ábra foglalja össze, az áramsűrűség $j_{\text{ON}} = -17,75 \text{ mA cm}^{-2}$, az fürdő vaskoncentrációja $0,045 \text{ mol dm}^{-3}$ volt.



21. ábra: Különböző ciklusidő kitöltések mellett leválasztott minták fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredménye, ahol d_{SP} a porlasztási mélység és d_{SUB} a hordozó vastagsága. Az áramsűrűség $j_{ON} = -17,75 \text{ mA cm}^{-2}$, az elektrolit vaskoncentrációja $0,045 \text{ mol dm}^{-3}$ volt.

A hordozóhoz közeli zónát kinagyítottam. A porlasztási mélységet (d_{SP}) korrigáltam a hordozó vastagságával (d_{SUB}). Az ábráról leolvasható, hogy a vas kezdeti móltörtje minden minta esetén kb. $0,71 \pm 0,03$. A cikluskitöltési tényező (ε) növekedésével növekszik az eltérés a kezdeti és az állandósult összetétel között. $\varepsilon = 0,12$ és $0,2$ cikluskitöltési tényező esetén a leválasztott minta vas móltörtje közel állandó a minta teljes vastagsága mentén. Egyenárammal leválasztott minták esetében – amikor a cikluskitöltési tényező $1,0$ – az állandósult állapot összetételét a leválasztott anyag 90 nm után éri el és a vas móltörtje ebben az esetben csak fele lesz a kezdeti móltörtnek. Ezt az értéket nehéz összehasonlítani az irodalmi értékekkel, mivel a korábbi vizsgálatok a leválasztott anyag átlagos összetételének mérésén alapultak. Ahogyan a korábbi tanulmányokban becsülték, a leválasztott anyag vastagságának stabilizációja $90\text{--}250 \text{ nm}$ vastagságnál következik be egyenáramú minták esetében, impulzusos leválasztással készült mintáknál pedig 90 nm ez az érték [73, 75, 76].

Minél kisebb a cikluskitöltési tényező (vagy az áramimpulzus hossza), annál kisebb a leválasztott anyag összetételének változása. A 21. ábrán $\varepsilon = 0,5$ és $0,6$ cikluskitöltéshez tartozó görbék minimumot mutatnak a koncentráció stabilizálódása előtt. Az összetétel minimuma akkor észlelhető csak, ha a kezdeti zónában eléggé nagy a koncentrációváltozás.

Impulzusos leválasztás esetében egyenletesebb mintát kapunk, mint egyenáramú leválasztás esetén. Ez teljes mértékben magyarázható az impulzusos leválasztás általános jellegzetességeivel. Minél kisebb a cikluskitöltési tényező, annál nagyobb a reaktáns katód környezetében történő relaxációjának mértéke. A cikluskitöltési tényező csökkentése segít fenntartani minden impulzusban az azonos kezdeti leválasztási körülményeket. A megfelelően kis kitöltési tényező (ami szintén függvénye mind az áramsűrűségnek, mind az ionkoncentrációnak) mellett impulzusos leválasztással készített minta összetételprofilja majdnem egyenletes és azonos az egyenáramú

leválasztással előállított minták kezdeti összetételével azonos leválasztási áramsűrűségek alkalmazása mellett (20. ábra).

Az egy impulzus során leválasztott anyag vastagsága összemérhető az alkalmazott mélységprofil módszer felbontásával, ugyanis 1 nm vastagságú réteget kell legalább elporlasztani ahhoz, hogy egy beütésszám-mérést lehessen végezni minden egyes vizsgált elemre. A leválasztott anyag felülete nem teljesen sík, és a leválasztott anyag növekedése atomi skálán nem rétegről rétegre történik. Ezért nem lehetséges mélységprofil módszerrel kimutatni, hogy van-e változás egyetlen impulzusban az ötvözet komponenseinek leválasztási arányában.

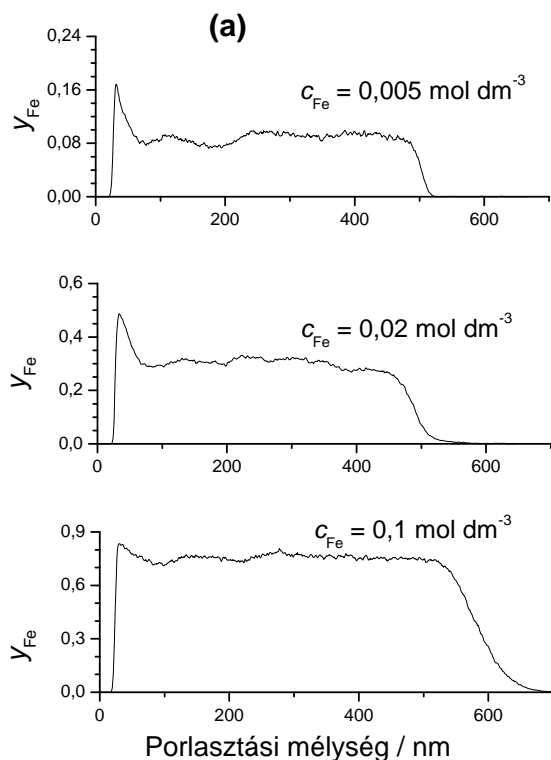
Meg kell jegyezni, hogy a fordított, azaz a hordozó felől történő mélységprofil-analízis előnye, hogy a hordozóhoz közeli zónában más módszerekkel összehasonlítva nagyon pontos eredményt ad. A hagyományos irányból, azaz a minta felülete felől történő destruktív mélységprofil-elemzés módszere jelentős jelkeveredéshez vezet, mire a porlasztás eléri a hordozót, ami így lehetetlenné teszi a finom összetételváltozás kimutatását a hordozóhoz közeli zónában. Ez megmagyarázza, miért maradt rejtve a korábbi tanulmányokban az elektrokémiai leválasztással készült Fe-Ni minták hordozóhoz közeli összetételének változása [154]. A laterális, oldalirányú egyenetlen porlasztási sebesség (azaz amikor nemideális formájú kráter alakul ki), valamint a porlasztási folyamat következtében fellépő durvulásból származó jel következtében a keveredés pontos elemzését tovább bonyolítja.

A leválasztott anyagban az összetétel változásának meghatározása a növekedési irányban fontos lehet például a mágneses sajátságok megértése szempontjából is. Lommel és Girard munkájában [75] világosan látható, hogy a mért koercitív erő és anizotrópia tér eredmények az elektrokémiai leválasztással készült Fe-Ni ötvözetek esetében a növekedési irányban vett összetételi változásokkal hozhatóak kapcsolatba. A fentiekből látható, hogy impulzusos leválasztást alkalmazva elegendően kis cikluskitöltési tényezővel lehetséges homogén Fe-Ni ötvözetek elektrokémiai leválasztása. A Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) elektrokémiai úton történő előállítása esetében az alkalmazott cikluskitöltési tényező jelentősen kisebb, mint 0,2 (ezt az értéket alkalmaztam az általam készített minták előállítására).

Ez az általam előállított egyes Fe-Ni minták összetétele esetén is megfigyelhető. A preferáltan leváló komponens (jelen esetben a vas) moltörtjének minimuma a hordozóhoz közeli zónában teljes összhangban van a fenti kísérletek eredményeivel kis cikluskitöltési tényező esetén. Ebben az esetben gyakorlatilag nincs számottevő összetételi változás az adott helyen, ami aztán a konvekciós hatásokat kiváltaná.

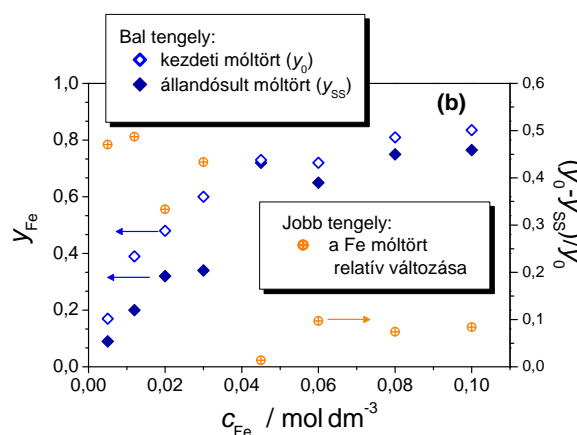
5.1.1.5. A Fe^{2+} koncentráció szerepe

Impulzusos módban különböző Fe^{2+} koncentrációk mellett is készítettem mintákat. A minták mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredményeit a 22. a) ábra, a kezdeti és állandósult mintaösszetételt különböző Fe^{2+} koncentrációk mellett a 22. b) ábra foglalja össze. Az áramsűrűség $-17,75 \text{ mA cm}^{-2}$; a cikluskitöltési tényező 0,2 volt. Az egyéb paramétereket, mint a ciklusidőt, az áramsűrűséget és a teljes fémion koncentrációt állandó értéken tartottam.



22. ábra: (a) Különböző Fe^{2+} koncentrációjú oldatokból impulzusos leválasztással készült három minta fordított mélységprofil-analitikai görbéje. Az áramsűrűség $-17,75 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_{\text{ON}} = 0,1 \text{ s}$, $t_{\text{OFF}} = 0,4 \text{ s}$ a cikluskitöltési tényező 0,2 volt.

(b) Különböző Fe^{2+} koncentrációjú oldatokból leválasztott minták kezdeti és állandósult Fe móltörtje az áramsűrűség függvényében ábrázolva. Az áramsűrűség $-17,75 \text{ mA cm}^{-2}$; a cikluskitöltési tényező 0,2 volt.



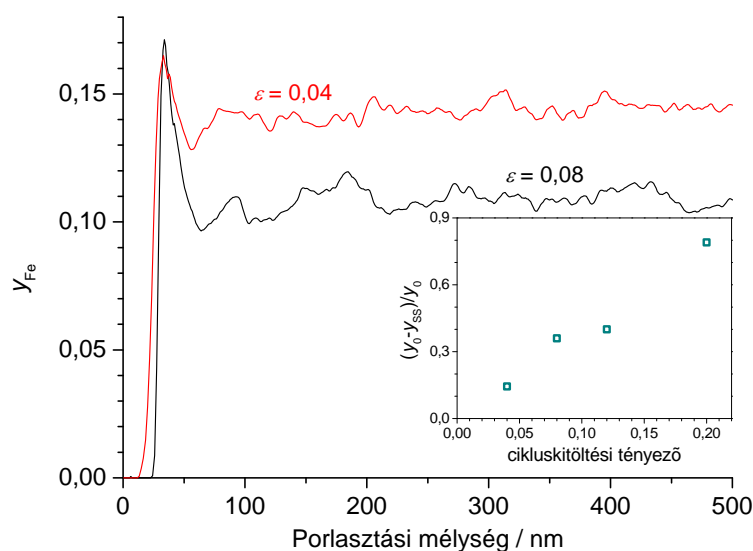
Ahogy várható volt, a kezdeti és az állandósult Fe koncentráció egyaránt nőtt az oldatbeli Fe^{2+} koncentrációval. Ezen kísérletek során alkalmazott kísérleti körülmények mellett a minták összetétele nem változott jelentősen a vastagsággal abban az esetben, ha a Fe^{2+} koncentráció nagyobb volt, mint $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

A móltört relatív változása, $(y_0 - y_{ss})/y_0$, a vasleválasztás részarány-sűrűségének a jellemzője. Ez az arány 0,7 és 0,8 között van, ha $c(\text{Fe}^{2+}) < 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, nagyobb koncentrációk esetén az arány 0,1-re csökken. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy a kezdeti és az állandósult összetételnek egymáshoz kell konvergálnia, ha az állandósult összetétel már nem függvénye az oldott Fe^{2+} koncentrációnak.

5.1.1.6. A kitöltési tényező szerepe kis Fe^{2+} koncentráció mellett

Mint láttuk, a vas móltörtje függ az oldat Fe^{2+} koncentrációjától. A vasleválás aktiválási és diffúziós kontrollja döntő tényező az összetétel-gradiens kialakulásában. Kis Fe^{2+} koncentrációk esetén a vasleválás tömegtranszport kontrollált, és a kezdeti leválási feltételek (azaz a Fe^{2+} felületi koncentrációjának) teljes helyreállása döntő fontosságú. Ez azt jelenti, hogy a cikluskitöltési tényezőt csökkenteni kell annak érdekében, hogy a kezdetben kialakult móltört változása megszűnjön a leválasztott anyagban.

A 23. ábrán egy $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ koncentrációjú oldatból különböző cikluskitöltési tényező mellett leválasztott két minta fordított mélységprofil-analitikai görbét mutatom be. Ezen kísérletek azt igazolják, hogy minél kisebb a Fe^{2+} tartalom, annál kisebb cikluskitöltési tényezőt célszerű választani ahhoz, hogy a levált anyagban a vas móltörtjének változását egy kívánt szint alatt tartsuk. A 23. ábrába belső ábrája az azonos körülmények között leválasztott minták vas móltörtjének relatív változását mutatja a kitöltési tényező függvényében. Ez alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a kitöltési tényező extrapolációja $\varepsilon = 0$ -ra csak akkor csökkenti a móltört relatív változását nullára, ha a preferáltan leváló ötvözetkomponens katódos reakciója diffúzió kontrollált.



23. ábra: (a) 5 mM Fe^{2+} koncentrációjú oldatból különböző cikluskitöltési tényező mellett leválasztott két minta fordított mélységprofil-analitikai görbéje

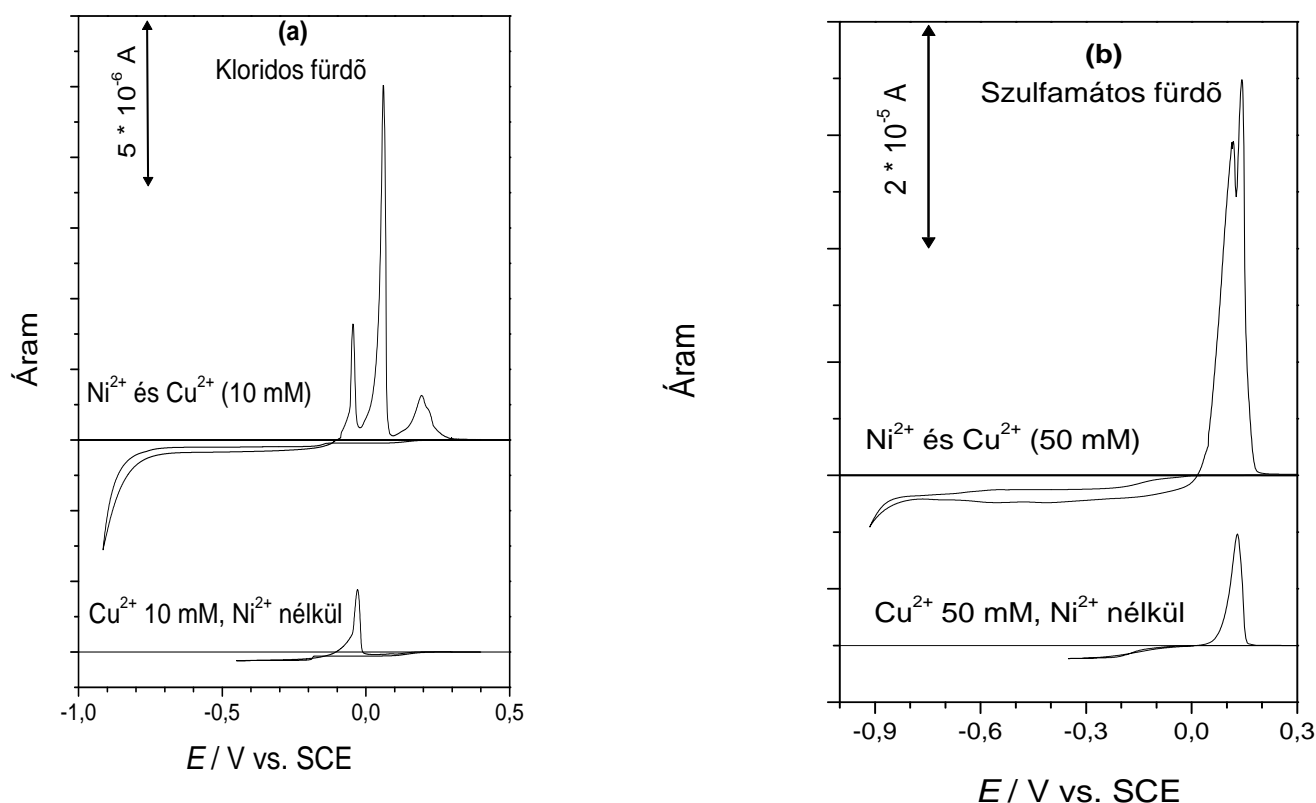
belső ábra: $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mM}$ koncentrációjú oldatból, $j_{\text{ON}} = -17,75 \text{ mAcm}^{-2}$ áramsűrűség mellett leválasztott minták Fe móltörtjének relatív változása a kitöltési tényező függvényében.

5.1.2. Elektrokémiai úton előállított Ni-X ötvözetek mélységprofil-analitikai vizsgálata

5.1.2.1. Ni-Cu ötvözetek

A Ni-Cu rendszer polarizációs jellegzetességei

Ni-Cu ötvözeteket a 4.3.2. fejezetben leírt kétféle összetételű galvánfürdő felhasználásával készítettem elektrokémiai leválasztással. Mindkét fürdő esetében kétféle ionösszetételű elektrolitoldatból vettem fel ciklikus voltammetriás görbéket: az egyes fürdők rézion tartalma azonos volt, de az egyik fürdő tartalmazott nikkelt, míg a másik nem. Így tanulmányozhattam, hogy a nikkel rézzel történő együttleválása milyen elektrokémiai jellegzetességeket mutat a csak réztartalmú elektrolitoldatból történő leválasztáshoz képest. A ciklikus voltammogramokat a 24. ábra foglalja össze.



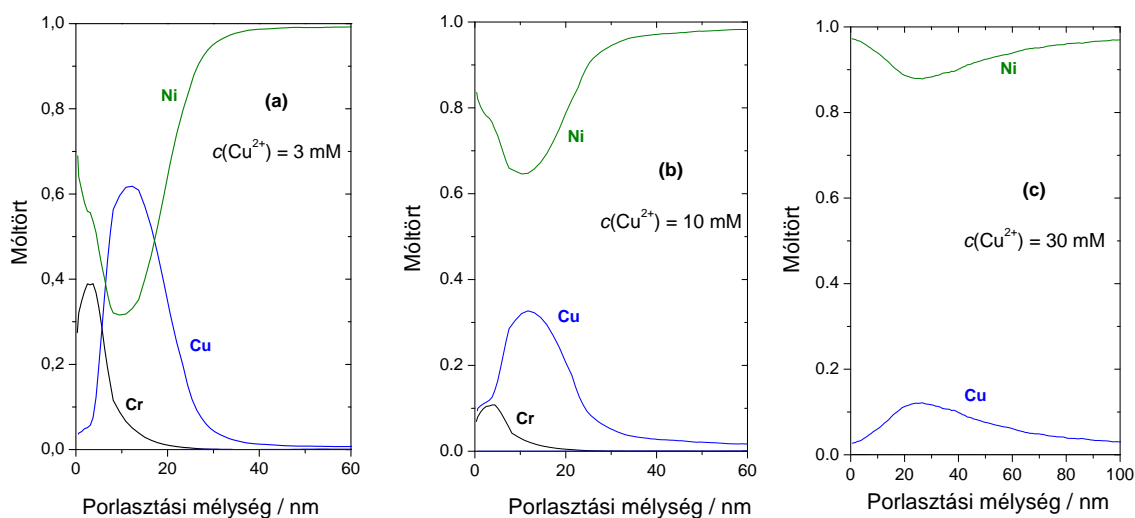
24. ábra: A Watts-féle (a) és a szulfamát (b) tartalmú elektrolitoldatokból különböző fémion koncentráció mellett Pt mikroelektrodon 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel felvett ciklikus voltammogramok.

A Cu^{2+} kétlépcsős redukciója a kloridiont tartalmazó oldat esetében figyelhető meg a voltammogramokon. A két elektronátlépési folyamatot nem lehet elkülöníteni a kloridiont nem tartalmazó fürdő esetében. A Cu^{2+} redukció mechanizmusát figyelmen kívül hagyva a Cu és a Ni együttleválása reguláris, ezt igazolja, hogy a leválási potenciálok megegyeznek tiszta elemekével. A

nikkel együttleválása a rézzel ugyanazon a potenciálon kezdődik, mint Cu^{2+} -iont nem tartalmazó galvánfürdő esetében.

A Ni-Cu ötvözetek mélységprofilja

Kloridiontartalmú, különböző Cu^{2+} koncentrációjú fürdőből leválasztott minták hordozóhoz közeli összetételének fordított mélységprofil-analitikai vizsgálat eredményei a 25. ábrán láthatóak.

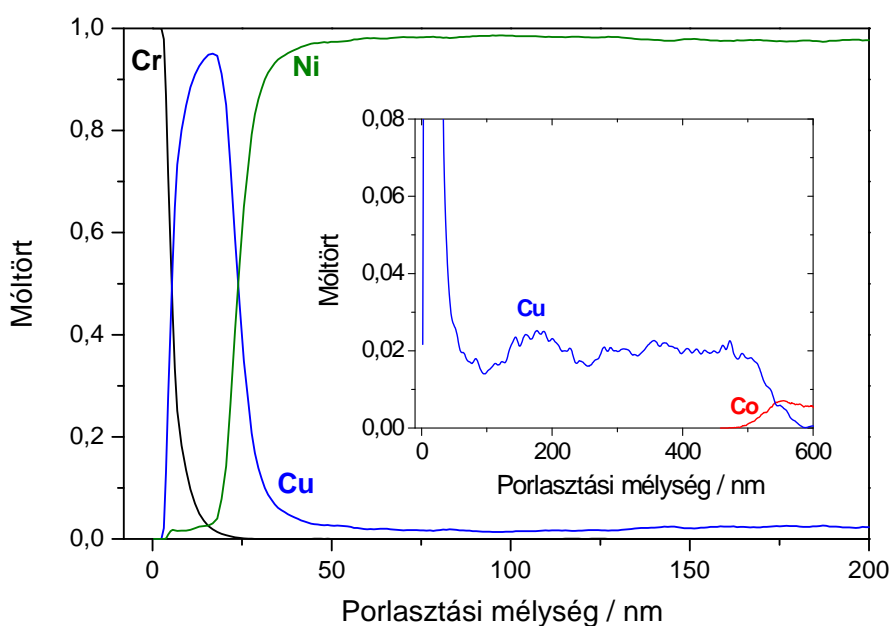


25. ábra: A Watts-féle elektrolitoldatokból különböző Cu^{2+} koncentráció mellett, -14 mA cm^{-2} áramsűrűséggel leválasztott minták mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredményei.

Ezen minták esetében a leválasztást az elektrokémiai cella elektrolitoldattal történő feltöltése után néhány másodpercen belül kezdtem. A minták mélységprofil-elemzésének eredménye azt mutatja, hogy a Si/Cr/Cu hordozó nanométeres skálán súlyosan sérült volt. Ahogyan a Cu^{2+} koncentráció növekedett, a maximum móltört Cr és Cu esetén egyaránt csökkent, valamint 30 mM koncentrációban jelen lévő Cu^{2+} esetén a króm jele végül detektálhatatlanná vált. A hordozó veszteségének az oka egyrészt a színproporciós reakció ($\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 8 \text{ Cl}^- = 2 [\text{CuCl}_4]^-$), másrészt a króm oxidációja Cu^{2+} ion jelenlétében ($2\text{Cu}^{2+} + \text{Cr} + 8 \text{ Cl}^- = \text{Cr}^{2+} + 2[\text{CuCl}_4]^-$). Ezek a reakciók a cella feltöltése és a mérés kezdete között eltelt rövid idő alatt játszódhatnak le, azonban nem mutathatóak ki makroszkopikus skálán. A korróziós folyamatok miatt olyan sérült hordozó marad vissza, ahol az éles határfelületek eltűnnek, így már nem lesz egyenletes a rétegszerkezet. Ennek ellenére a Si felületen lévő fém bevonat elég nagy vezetést mutat, az oldattal érintkező Si felületen az elektronátlépés csak kevésbé gátolt.

A hordozó korróziója sokkal kevésbé volt észlelhető a kloridiont nem tartalmazó fürdő esetében. A 26. ábra szulfamátos fürdőből készült minta mélységprofil görbáját mutatja.

A mélységprofil vizsgálatokból megállapítható, hogy a leválasztás kezdetekor a krómréteg ép maradt, valamint az azt követő rézréteg jele nagyon éles. Még a minta kezdete előtt, mielőtt a hordozó rézrétege befejeződne, mérhető a nikkel kismértékű jelenléte is. Ennek az az oka, hogy a hordozó rézrétegében vékony, tűszerű lyukak képződtek, de a króm oxidációja kloridionok távollétében jelentéktelen volt. A nikkel jelének megjelenése azzal magyarázható, hogy a Si/Cr/Cu hordozó reagált a Cu^{2+} ionokkal, így a nikkel közvetlenül a Cr felületére is leválhatott. Ez a folyamat hatással lehet a hordozó felületének durvulására, ez azonban kevésbé jelentős, mint a kloridion tartalmú oldatban fellépő korrózió.



26. ábra: 15 mM Cu^{2+} koncentrációjú szulfamátos fürdőből -12 mAcm^{-2} áramsűrűséggel leválasztott minta fordított mélységprofil görbéje.

A belső ábra a Cu és a Co mennyiségét mutatja a teljes mintában.

A 26. ábra belső ábráján is látható, hogy a Ni tartalmú fedőréteg kobaltszennyezésének jelenléte – mint a már korábban tárgyalt Fe-Ni mintáknál is látható volt – ezen minták esetén is alkalmas a minta határának meghatározására. Az ábráról leolvasható, hogy a porlasztott minta rézjele csökken, ezzel párhuzamosan a kobalt móltörtje növekszik, mindez jól indikálja a minta határát. A minta határainak ismeretében kiszámítható a minta vastagsága, melyből kiszámíthatjuk a leválasztási áramhatásfokot. A minta határának szélessége jelzi a leválasztott minta végső érdességét. Mivel a leválasztott anyag durvasága nagyobb, mint amit a porlasztás indukálna azonos vastagságskálán, a Ni-Cu ötvözet és a Ni(Co) fedőréteg közötti tranziens szakasz kiszélesedése a leválasztott anyag durvulásának tudható be.

A leválasztási paramétereket úgy állítottam be, hogy a leválasztott tömbi anyag 10-15 atom% rézet tartsalmazzon. Az előzetes számítások azonos Cu^{2+} -koncentrációjú oldatban a diffúziós határáram szakaszban mért Cu leválási sebességen alapulnak, mely mellett nikkel egyúttelválásra nem kerül sor. Ha az áramhatásfok közel 1 (amely feltételnek a Ni-Cu leválasztás eleget tesz a meghatározás hibáján belül), a Cu parciális áramsűrűség (j_{Cu}) úgy számítható ki, hogy a mélységprofil mérésekből kapott réz móltörtöt (y_{Cu}) megszorozzuk a teljes áramsűrűséggel (j_{TOTAL}):

$$j_{\text{Cu}} = y_{\text{Cu}} j_{\text{TOTAL}} \quad (11)$$

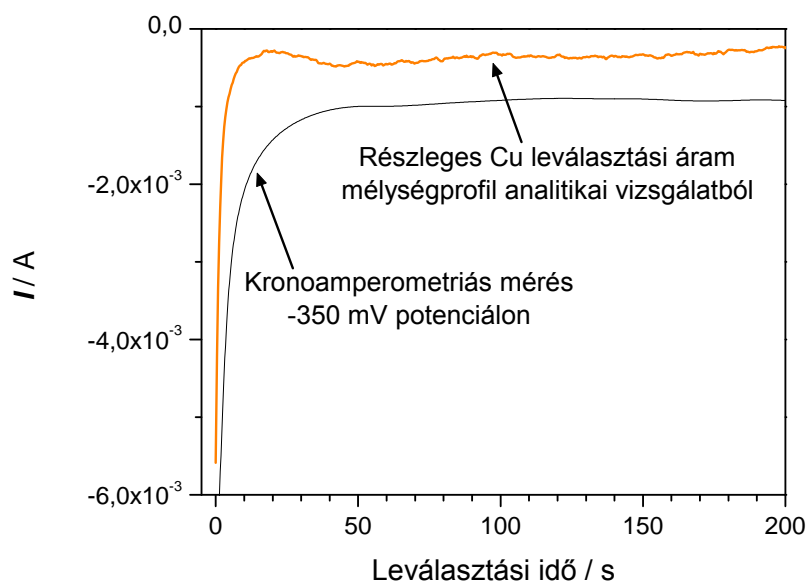
A mélységprofil-elemzés adott összetételi pontjához tartozó leválasztási időt az alábbiak szerint számíthatjuk ki:

$$t_{\text{DEP}} = \frac{nF}{j} \frac{\rho}{M} (d_{\text{SP}} - d_{\text{SUB}}) \quad (12)$$

ahol ρ a sűrűség, M a moláris tömeg, valamint d_{SP} és d_{SUB} a porlasztási mélység és a hordozó vastagsága. Mivel a ρ/M arány réz és nikkel esetén közel azonos, a leválasztási idő könnyen kiszámítható a (12) egyenlet alapján egyéb korrekciók nélkül az adott összetételre.

Ni-Cu ötvözetek vizsgálata kronoamperometriás módszerrel

Az alkalmazott fürdőben jelenlévő anionok minőségétől függetlenül azt tapasztaltam, hogy a réz parciális áramsűrűsége kisebb volt, mint azon kísérletek esetén, amikor csak rézet választunk le. A 27. ábra egy kronoamperometriás kísérlet eredményét mutatja.



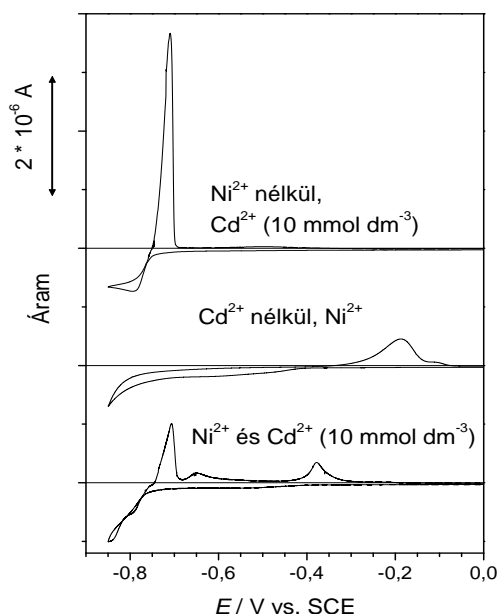
27. ábra: -350 mV potenciálon végzett kronoamperometriás mérés eredménye, valamint a mélységprofil-analitikai vizsgálatból leolvasott részleges Cu leválasztási áram Ni-Cu rendszerre.

A kronoamperometriás görbénél a -350 mV potenciál már a diffúziós határáramot jelenti. A potenciált olyan szakaszban választottam ki, hogy az áramerősség-idő függvény a potenciál megválasztásától független legyen. A kronoamperometriás mérésekből közvetlenül és a mélységprofil mérésekből közvetetten mért áramok közötti különbség majdnem egy nagyságrendnek adódott. Az eredmények azonosak voltak mindegyik galvánfűrdő esetében, páronként azonos Cu^{2+} koncentrációk és áramsűrűségek mellett összehasonlítva. Ez az eredmény felhívja a figyelmet arra, hogy a reguláris együttleválás egyáltalán nem azt jelenti, hogy a nemesebb fém ugyanolyan mértékben válik le a kevésbé nemes fém mellett, mint ahogy leválna ötvözelem jelenléte nélkül. Ehelyett a kevésbé nemes fém (jelen esetben a nikkel) leválása is jelentős mértékben befolyásolja a másik fém együttleválását, jóllehet az együttleválási mód reguláris. Abban az esetben, ha a réz és a nikkel nem befolyásolná egymás leválását, a réznek a Ni-Cu ötvözetben is határáram sebességgel kellene leválnia.

Az általam végzett kísérletek eredményeit összevetettem a Kazeminezhad és munkatársai [155] által az ötvözelemek szub-monoréteg elektrokémiai leválasztásáról közölt közléseivel. Ezzel a módszerrel könnyen tervezhetőek Ni-Cu ötvözetek, valamint a leválasztott anyagok fizikai tulajdonságai atomi skálán eléggé homogénnek bizonyultak [156-158].

5.1.2.2. Ni-Cd ötvözetek

A Ni-Cd rendszer polarizációs jellegzetességei



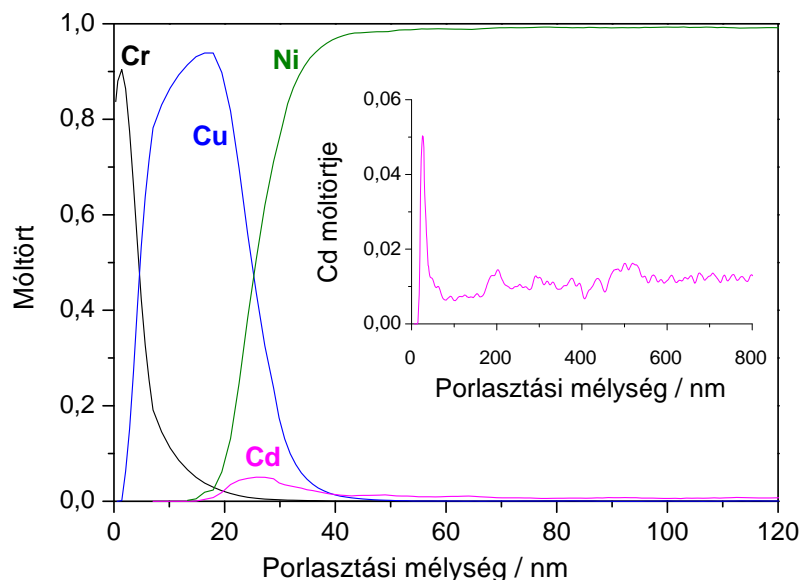
A polarizációs jellegzetességek vizsgálatát ciklikus voltammetriával végeztem, mindkét fémeket tartalmazó elektrolitoldatból és az egyes fémeket külön-külön tartalmazó galvánfűrdőkből is, hogy összevegyem az egyes fémek polarizációs tulajdonságait a két fém együttleválásának jellegzetességével. A Ni-Cd rendszer polarizációs jellegzetességeit a 28. ábra foglalja össze.

28. ábra: 10 mM Cd^{2+} -ot Ni^{2+} nélkül, Ni^{2+} -t Cd^{2+} nélkül, valamint Cd^{2+} -ot és Ni^{2+} -t egyaránt tartalmazó elektrolitoldatból Pt elektródon 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel készített voltammogramokat összefoglaló ábra.

Az ábráról leolvasható, hogy a Cd leválási potenciálja $-0,75$ V, valamint a Ni leválása $-0,79$ V-nál kezdődik meg. A kis Cd^{2+} koncentráció következtében a nikkel egyúttelválás közel azonos potenciálon kezdődik, mint ahol a kadmium leválása elérné a diffúziós határáram szakaszát. Várható, hogy a nikkel és a kadmium leválási potenciáljai közti kis különbség miatt a rendszer hajlamos Ni-Cd ötvözetek képzésére. Ezt a feltételezést támasztja alá a két oldódási csúcs megjelenése $-0,64$ V és $-0,38$ V potenciáloknál Cd-ot és Ni-t is tartalmazó fürdőből történő ciklikus voltammogram felvétele során. Ezen csúcsok Cd_5Ni és CdNi ötvözeteknek felelnek meg [121]. Ellentétben a kloridiont nem tartalmazó szulfamátos, Ni-t és Cu-t is tartalmazó elektrolitoldattal [157], a Cd^{2+} jelenléte nem nyomja el a nikkel leválását. Míg a tiszta Cd leválását nem lehet látni a kloridmentes oldat voltammogramján [159], addig a 28. ábra voltammetriás görbéjén világosan megfigyelhető. A Cd és a Ni leválasztási potenciáljából várható, hogy a Ni-Cd ötvözet leválása a kadmiumban gazdag tartományban indul meg.

A Ni-Cd ötvözetek mélységprofija

A 29. ábra egy $-19,5 \text{ mAcm}^{-2}$ áramsűrűség mellett, 10 mmol dm^{-3} Cd^{2+} iont tartalmazó fürdőből előállított minta mélységprofil vizsgálatának görbéjét mutatja.



29. ábra: $-19,5 \text{ mAcm}^{-2}$ áramsűrűség mellett, 10 mmol dm^{-3} Cd^{2+} iont tartalmazó galvánfürdőből készített Ni-Cd ötvözet fordított mélységprofil görbéje.
A belső ábra a Cd mennyiségét mutatja a teljes mintában

A Ni-Cd ötvözetek mélységprofil vizsgálatainak eredményei alátámasztják azt a feltételezést, hogy a Ni-Cd ötvözetek hordozóhoz közeli szakaszában kadmiumra nézve feldúsult tartománynak kell lennie. A leválasztott anyagban a Cd tartalom a kezdeti zónában sem ér el nagyobb értéket,

mint 5 at% 10 mmol dm⁻³ vagy 12 at% 30 mmol dm⁻³ Cd²⁺ koncentráció esetében. Ezen minták esetében is történtek kísérletek a mélységprofil-analitikai vizsgálatok összehasonlítására a kronoamperometriás mérések eredményeivel. A hidrogénfejlődés miatt azonban a Cd leválására nem tudunk kronoamperometriás méréseket végezni, ugyanis majdnem 0,4 V-tal negatívabb tartományban kellene a mérést végezni, mint Cu esetén. Ahogy a minta leválasztása folyik, a preferáltan leváló Cd móltörtje a kezdeti gyors csökkenést követően minimumon megy át, majd a vastagság növekedésével kis növekedés indul meg a leválasztott anyag Cd tartalmában. Ugyan az állandósult Cd móltört arányos az oldatbeli Cd²⁺ koncentrációval, ez a kiinduláskor látható móltört kiugrásban nem nyilvánul meg. A nulla vastagságra extrapolált móltört monoton, nem pedig egyenesen arányosan változik a koncentrációval. A 29. ábra belső ábrájáról világosan leolvasható, hogy a leválasztott anyag 70-90 nm vastag rétege után jelenik meg ez a minimum, attól függően, hogy milyen koncentráció és áramsűrűség mellett történt a leválasztás. Ez a minimum a preferáltan leváló fém móltörtjében a göcképződési zóna után található a legtöbb rendszer esetében. A kadmium móltörtje a tömbi leválasztott anyagban 0,02 és 0,06 között van 10 mmol dm⁻³ és 30 mmol dm⁻³ Cd²⁺ koncentráció esetében. A Cd és Ni együttleválása esetén a Cd leválása gátolt folyamat.

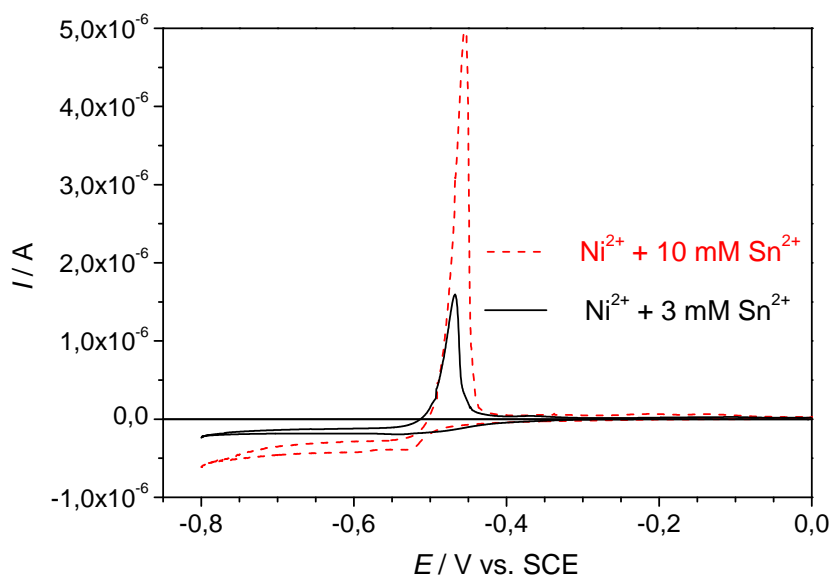
A teljes Ni-Cd névleges mintavastagság jelzi azt, hogy Ni-Cd ötvözetet nagy áramhatásfokkal lehet készíteni. A mélységprofil vizsgálatokból kapott leválasztott anyag vastagsága megegyezik a Faraday-törvényből a leválasztási paraméterekkel számított eredménnyel. Ebből a szempontból nincs különbség a szulfátot [160], valamint a kloridot és szulfátot egyaránt tartalmazó (általam végzett kísérletekhez használt elektrolitoldat) Ni-Cd fürdők között.

5.1.2.3. Ni-Sn ötvözetek

A Ni-Sn rendszer polarizációs jellegzetességei

Az Ni-Sn rendszer polarizációs jellegzetességeit kétféle Sn²⁺ koncentráció mellett a 30. ábra mutatja.

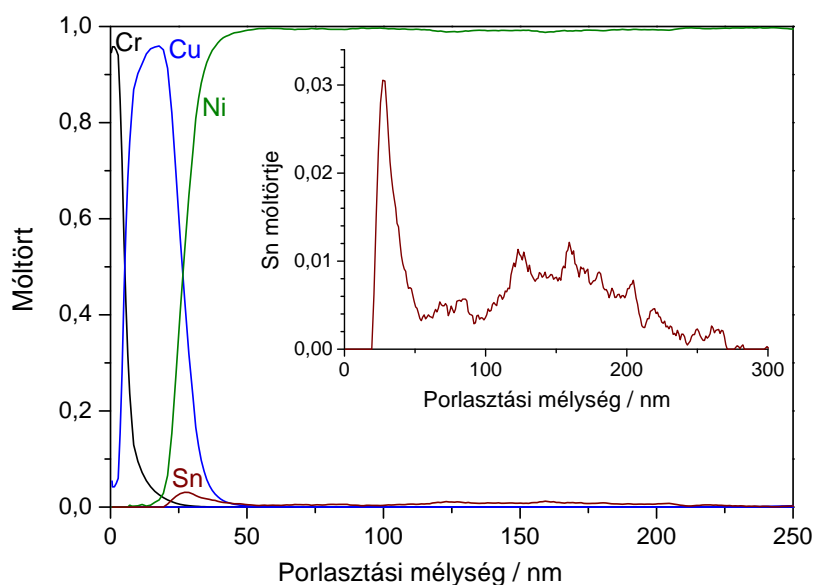
Az ábráról leolvasható, hogy az ón leválása -0,5 V-nál kezdődik meg Ni-Sn rendszer esetében. Ennek következtében az ötvözet fémjeinek leválási potenciálja a Ni-Sn rendszer esetében jóval nagyobb mértékben különbözik, mint Ni-Cd rendszerben. Ebben a tekintetben a Ni-Sn pár hasonló a Ni-Cu párhoz, ahol a nemesebb fém diffúzió által korlátozott leválása széles potenciál tartományban foglal helyet, az ötvözetképződést megelőzően. Ezen felül a Ni-Sn rendszer esetében nem látható a voltammogramon a Ni együttleválásának kezdete -0,79 V-nál, mivel a Ni leválása az ónnal fedett elektródfelületen gátolt.



30. ábra: Ni-Sn rendszer polarizációs jellegzetességeit összefoglaló ábra. A voltammogramok 3 és 10 mmol dm⁻³ Sn²⁺ iont tartalmazó elektrolitoldatból, Pt elektródon 5 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel készültek.

A Ni-Sn ötvözetek mélységprofija

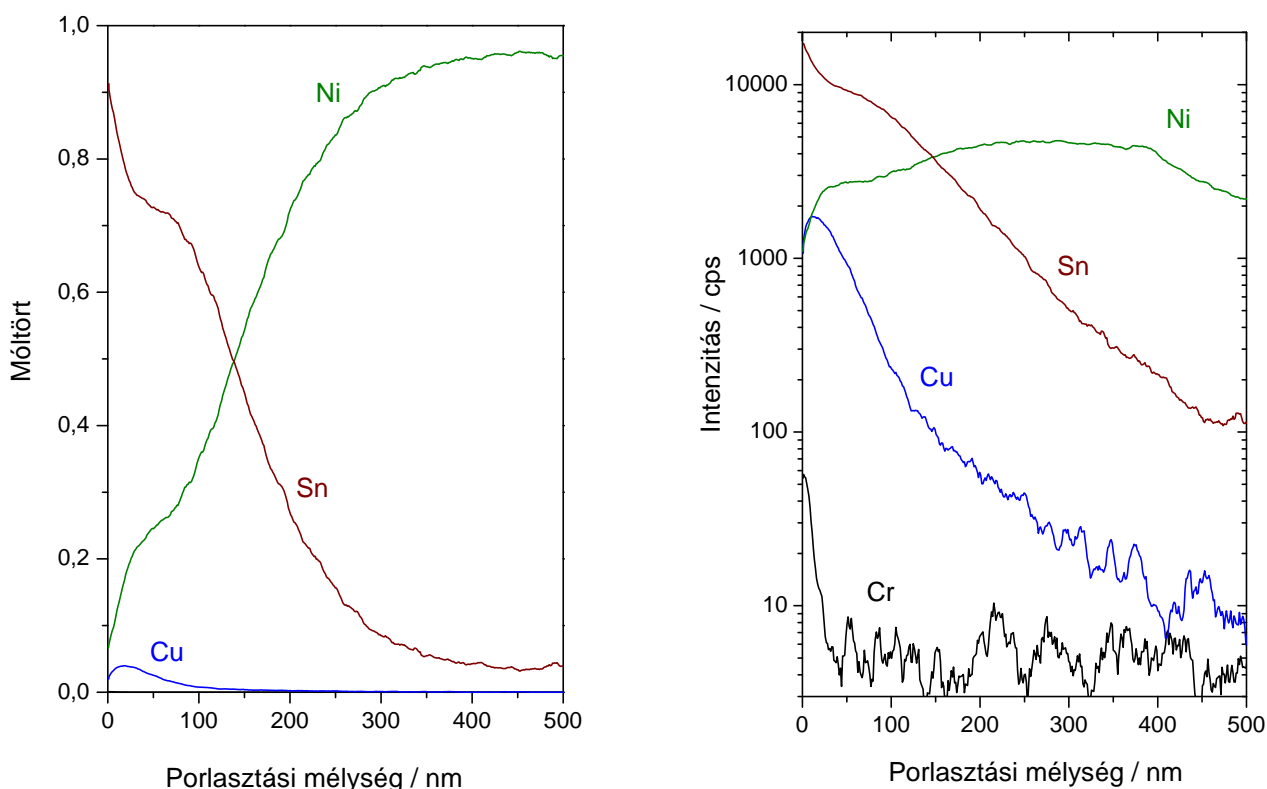
A 3 mmol dm⁻³ Sn²⁺ koncentrációjú elektrolitoldatból készített egyik minta fordított mélységprofil görbéjét a 31. ábrán mutatom be.



31. ábra: -15 mAc m⁻² áramsűrűség mellett, 3 mmol dm⁻³ Sn²⁺ iont tartalmazó galvánfürdőből készített Ni-Sn ötvözet fordított mélységprofil görbéje. A belső ábra a Sn mennyiségét mutatja a teljes mintában

Az ábrán látható, hogy ezen minták esetében van egy kis Sn felhalmozódás a leválasztott anyag hordozó felőli oldalán, ami az ón nemesebb voltából következik. Az ón kezdeti móltörtje kisebb, mint 0,03 és hirtelen csökkenni kezd a leválasztott anyag 50 nm-es vastagságánál. A Ni-Sn rendszernél a teljes leválasztott anyag vastagsága mindig sokkal kisebb volt, mint a Faraday-törvényből számított érték, valószínűleg az elektrolitoldat alacsony pH-ja miatt, ugyanis az alacsony pH elősegíti a hidrogénfejlődést. A $3 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Sn}^{2+}$ koncentrációjú fürdő esetén az áramhatásfok kb. 18% volt. A stabil Ni-Sn fázis hiánya okozhatja az ón kizárását alacsony óntartalom esetén (a Ni_3Sn fázis rendelkezik a legalacsonyabb óntartalommal a stabil Ni-Sn fázisok között [121]).

Ha az Sn^{2+} koncentrációt 10 mmol dm^{-3} -ra növeljük a leválasztáshoz használt elektrolitoldatban, a mélységprofil-függvény jellege alapjaiban lesz eltérő. A leválasztott anyag kezdeti óntartalma a porlasztás kezdetén gyakran nagyobb volt, mint 0,9. A $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Sn}^{2+}$ tartalmú galvánfürdőből készült minta fordított mélységprofil vizsgálatából kapott görbét a 32. ábra tartalmazza.



32. ábra: a) -15 mA cm^{-2} áramsűrűség mellett, $3 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Sn}^{2+}$ iont tartalmazó elektrolitoldatból készített minta fordított mélységprofil vizsgálatának eredménye.
b) Az intenzitást a mélységprofil függvényében ábrázolva ugyanezen minta esetében.

Az ón móltörtjének inflexiója a kezdeti felülettől kb. 80 nm-re látható a görbén. Az ón móltörtjének gyors csökkenése kb. 150 nm-nél kezdődik. Ennek a csökkenésnek az oka a dendrites

növekedés kialakulása a kezdeti kompakt leválasztott anyagon. Ebben a távolságban a leválasztott Ni-Sn anyag és a Ni fedőréteg átfed egymással, ez az átfedés nagyon jól kimutatható a fedőrétegben lévő szennyező komponens (jelen esetben a Co) mérésével.

Érdekesség, hogy a nagy kiindulási Sn tartalmat minden mérés esetében a hordozóra párologtatott rétegek átrendeződése kísérte. A rezet, mint a hordozó alaprétegét, egyetlen minta esetén sem lehetett kimutatni. Ugyanakkor a réz jele a bevonat tömbi anyagának porlasztása során is végig jelen volt. Azt ki lehet zárni, hogy a hordozó rétegének hiánya a minta felületről történő lehúzásának következménye lenne, hiszen ebben az esetben nemcsak a Cr jele, hanem a Cu jele is teljes mértékben hiányozna. Az is valószínűtlen, hogy a leválasztás során a hordozóról az előzetesen hordozóra párologtatott Cu és Cr rétegek elektrokémiai úton feloldódnak, mivel ez a hordozó és a bevonat teljes megsemmisüléséhez vezetne. Ha ez történne, akkor a Cr jel intenzitásának arányosnak kellene lennie a réz jelének intenzitásával. Azonban, a Cr jele valóban hiányzik, míg a réz jelét végig észleltük a bevonat porlasztása során.

A 32. ábra jobb oldali ábráján a Ni-Sn minta intenzitását ábrázoltam a mélységprofil függvényében. 10 mmol dm^{-3} vagy annál nagyobb Sn^{2+} koncentráció mellett leválasztott minták közös jellemzője, hogy a logaritmus skálán az ón és a réz intenzitása párhuzamos függvény szerint változik, azaz a réz koncentrációja arányos az ón koncentrációjával a bevonatban. A bevonatban

lévő réz csak a hordozóból származhat. A $\int_0^d y_{\text{Cu}} dl$ függvényt összevetettem a d_{Cu} mennyiséggel,

azzal a vastagsággal, aminek a hordozón lennie kellene. Az összehasonlítást azért végeztem, hogy kizárhassam azt, hogy a Ni-Sn minta belsejében talált Cu a fürdő szennyeződésének a következménye volna. Az integrál tulajdonképpen egy virtuális ekvivalens vastagság, ami azt mutatja meg, hogy mekkora vastagságú Cu réteggel ekvivalens az a Cu tartalom, ami a mintában van. Azt tapasztaltam, hogy az összes réztartalom sehol sem volt nagyobb, mint a Cu mennyisége a hordozó rétegben. Az azonos Ni törzsoldatból készült, de csak $3 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Sn}^{2+}$ -t tartalmazó galvánfürdőből leválasztott minták mélységprofilja a hordozó/bevonat névleges szerkezetet világosan mutatta.

A réz diffúziója az elektrokémiai leválasztással készült ötvözet rétegen belül vagy egy elektrokémiai leválasztással készült felső rétegben korábban már ismert volt Ni-Fe [161] és Ni-Fe-Cr-Mo bevonatok [162] esetén is. Ni-Fe ötvözetek esetében [161, 162] a réz diffúziója vezetett a leválasztott ötvözetek réz szennyeződéséhez, és a rézréteg felhalmozódásához a bevonat elektrolitoldat felőli oldalán. Jelen vizsgálatokban a hordozó Cu-tartalma minden bizonnyal túl kicsi volt másik rézréteg képződéséhez a Ni-Sn bevonat elektrolitoldat felőli oldalán.

5.2. Klasszikus multiréteges anyagok

Elektrokémiai leválasztással készült Co/Cu és Co-Ni/Cu multirétegek esetében a galvánfürdő hőmérsékletének hatását vizsgáltam, hogy van-e szisztematikus összefüggés az elektrolitoldat hőmérséklete és a leválasztott anyag magnetotranszport tulajdonságai között. Co/Cu multirétegek esetében pedig a fizikai módszereknél bevált adalékanyagok hatását, hogy elektrokémiai leválasztás esetében is sikeresen alkalmazhatók-e a nukleációs jelenség elkerülésére.

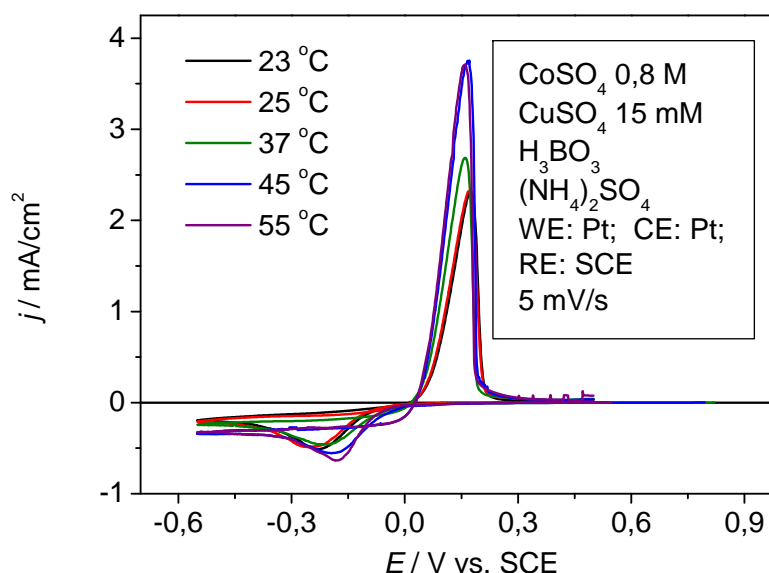
5.2.1. Fürdő hőmérsékletének hatása Co/Cu és Co-Ni/Cu multirétegek esetében

5.2.1.1. Co/Cu multirétegek

A 2.2.3. fejezetben már utaltam rá, hogy Co/Cu multirétegek elektrokémiai úton történő leválasztása esetén a leválasztási hőmérséklet hatásának szisztematikus vizsgálatára korábban még nem történt kísérlet.

A Co-Cu rendszer polarizációs jellegzetességei a fürdő hőmérsékletének függvényében

A Co-Cu rendszer polarizációs jellegzetességeit a 33. ábra tartalmazza. A voltammogramokat a 23 °C és 55 °C közötti hőmérséklettartományban vettem fel a különböző hőmérsékletű fürdőkől. Az egyes voltammetriás görbéket a jobb összehasonlíthatóság érdekében egy ábrán mutatom be.



33. ábra: Co-Cu rendszer polarizációs jellegzetességei Pt elektródon, 5 mV s⁻¹ pásztázási sebesség mellett különböző hőmérsékletű elektrolitoldatok esetében.

Két oka van, hogy minden egyes fürdőhőmérsékleten optimalizáltam a réz leválasztási potenciálját:

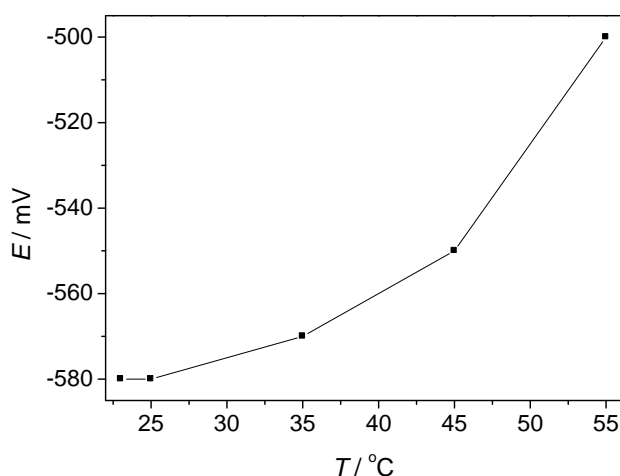
- a mintakészítéshez használt cella anizoterm jellege, valamint
- a Co^{2+}/Co rendszer egyensúlyi potenciáljának hőmérsékletfüggése miatt.

A 33. ábrán látható, hogy a réz leválásának maximális sebessége az előzetes várakozásoknak megfelelően a hőmérséklettel növekszik, tehát a réz leválasztási ideje csökken a hőmérséklettel. Bár a Co réteg réztartalma lehet a hőmérséklet függvénye, amit a Cu^{2+} ionok transzportsebességének változása idézhet elő, ezt a hatást mégis másodlagos fontosságúnak vettük. Megállapítható ugyanis a ciklikus voltammogramok alapján, hogy a fürdő hőmérsékletének nincs számottevő hatása a mágneses réteg összetételére, mivel a leolvasott határáram a leválasztásoknál alkalmazott áramnak csak a század része (a mágneses réteg leválasztásakor alkalmazott áramsűrűség -60 mA cm^{-2} , a maximális réz leválási határáramsűrűség $-0,18 \text{ mA cm}^{-2}$ volt).

A leválasztási paraméterek optimalizálása

A célom az volt, hogy kiküszöböljem a mágneses fém oldódását, ezért a leválasztás paramétereit optimalizáltam a leválasztani kívánt fémek szulfátsója mellett ammónium-szulfátot és bórsavat is tartalmazó galvánfürdőkből. Az optimalizálást a 2.2.3. fejezetben leírtaknak megfelelően végeztem.

Mindegyik fürdőhőmérséklet esetén az előkísérletek során meghatároztam a rézimpulzusban felvett áramtranziensekből az optimális rézleválasztási potenciált. A vizsgált potenciáltartomány minden esetben -500 mV és -625 mV között volt. Az optimális leválasztási potenciálokat ahol a hőmérséklet függvényében a 34. ábrán ábrázoltam.



34. ábra: Az optimális rézleválasztási potenciálok a hőmérséklet függvényében ábrázolva

Az ábráról leolvasható, hogy a hőmérséklet változása hatással van a rézleválasztás potenciáljára. Az egyes hőmérsékleteken más-más az a potenciálérték, melynél egyformán sikerülhet

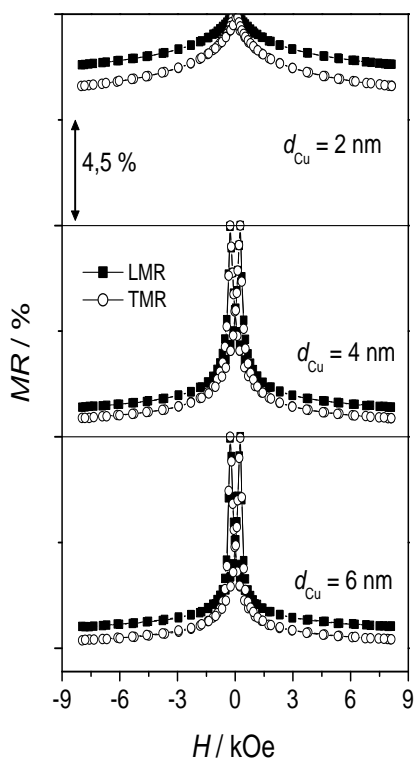
kiküszöbölni mind a mágneses réteg (Co) további leválását, mind az oldódását. A szobahőmérsékleten történő leválasztás optimális rézleválasztási potenciálja már korábban is ismert volt [12].

Magnetotranszport mérések

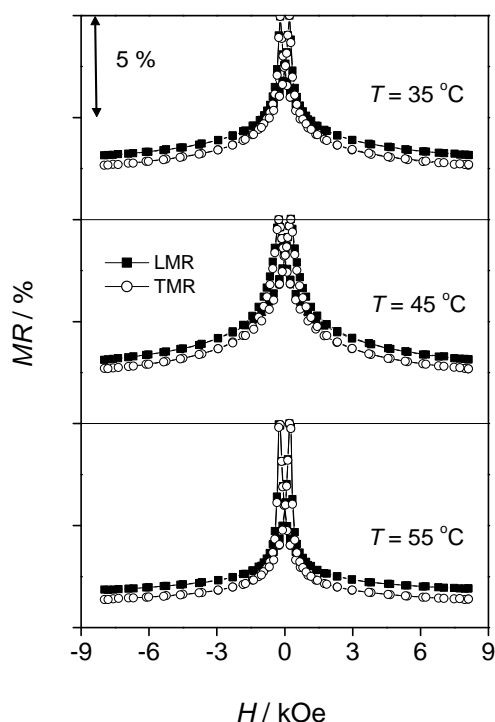
Minden egyes fürdőhőmérsékleten készítettem mintákat 1-7 nm nominális rézrétegvastagság tartományban, valamint mindegyik mintán magnetotranszport méréseket végeztem. Az 55 °C-on leválasztott három különböző nominális rézrétegvastagságú minta mágneses ellenállás görbéi láthatóak a 35. ábrán. A minták vastagsága 800 nm volt minden esetben.

Jól látható a mágneses ellenállás görbéken, hogy kis nominális rétegvastagságú réz esetén a leválasztott multiréteg SPM tartományokat tartalmaz. Minél nagyobb a Cu nominális rétegvastagsága, a görbék annál inkább GMR jellegűvé válnak.

A 36. ábrán három különböző fürdőhőmérsékleten készített, 5 nm nominális rézrétegvastagságú minta mágneses ellenállás görbéit ábrázoltam.



35. ábra: 55 °C-os fürdőből leválasztott 2, 4 és 6 nm nominális rézréteg vastagságú Co/Cu multirétegek mágneses ellenállás görbéi, a minták vastagsága 800 nm.

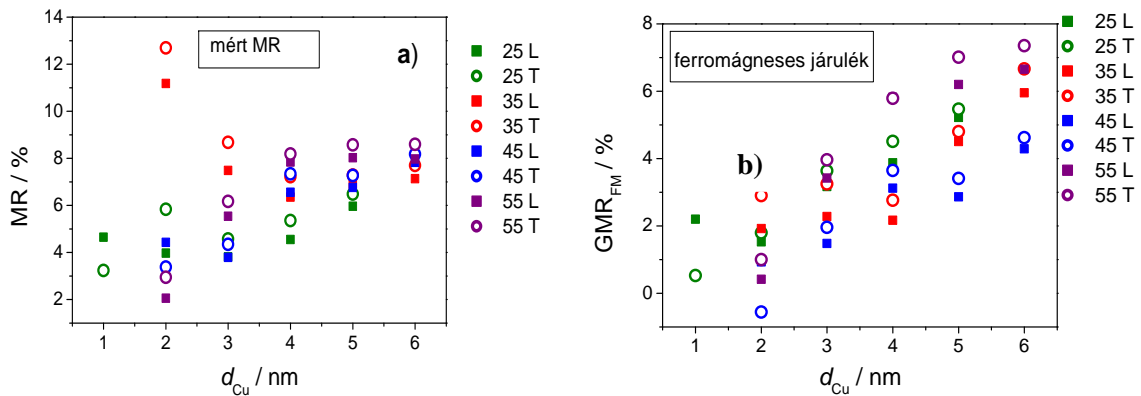


36. ábra: 35 °C-os, 45 °C-os és 55 °C-os fürdőből leválasztott 5 nm nominális rézréteg vastagságú Co/Cu multirétegek mágneses ellenállás görbéi a minták vastagsága 800 nm.

A három mágneses ellenállás görbe csak kis mértékben tér el egymástól, tehát megállapítható, hogy a fürdő hőmérsékletének nincs számottevő hatása a leválasztott multirétegek mágneses ellenállására.

A multirétegek összetételétől, rétegvastagságaitól, az előállítási paraméterektől függően megjelenhetnek szuperparamágneses (SPM) sajátságok. Ezért a teljes $MR(H)$ görbét Langevin-függvénnyel két járulékra, egy SPM és egy FM járulékra bontottam fel a 2.4.4. fejezetben leírt módon, az SPM járulékot a Langevin függvény írja le.

A 37. ábrán a különböző hőmérsékletű fürdőkben készített minták $MR(H)$ görbéinek longitudinális és transzverzális komponenseit a nominális rézrétegvastagság függvényében ábrázoltam, valamint ábrázoltam a különböző hőmérsékletű fürdőkben készített minták GMR_{FM} járulékát a nominális rézréteg vastagság függvényében. A GMR nagysága minden hőmérsékleten hasonló jellegű változást mutat a rézréteg vastagságának növelésével.



37. ábra: a) A különböző hőmérsékletű fürdőkben készített minták $MR(H)$ görbéinek longitudinális (L) és transzverzális (T) komponensei $H = 8$ kOe-nél a nominális rézrétegvastagság függvényében ábrázolva. b) A különböző hőmérsékletű fürdőkben készített minták GMR_{FM} járuléka a nominális rézrétegvastagság függvényében ábrázolva.

A GMR_{FM} járulék rézrétegvastagsággal való megfigyelt változása összhangban van a szakirodalmi eredményekkel, amit csoportunk egy korábbi munkájában tárgyaltunk részletesen [10]. Az adatok szórása miatt azonban a kapott adatok alapján nem állapítható meg, hogy a fürdő hőmérséklete a vizsgált tartományban szignifikáns hatással lenne a GMR nagyságára. A megfigyelt szórás a GMR adatokban bizonyára azzal függ össze, hogy a GMR nagysága tapasztalataink szerint azonos körülmények esetén csak 1%-os eltéréssel reprodukálható. Ez számos okra vezethető vissza, származhat a különböző mintáknál használt különböző vegyszerek eltérő tisztaságától, vagy az egyes hordozók alaprétegeinek némileg eltérő párologtatási körülményeitől, ami pl. eltérő felületi durvaságot okozhat. Ezen reprodukálási bizonytalanság okainak feltárása további alapos vizsgálatokat igényelne.

5.2.1.2. Co-Ni/Cu multirétegek

Co-Ni/Cu mintákat két fürdő változtatott arányú keverékéből készítettem elektrokémiai leválasztással. A leválasztáshoz használt elektrolitoldatok relatív kobalttartalmát 0,03 és 0,3 között változtattam, hogy a leváló anyag összetételében nagyjából ekvidisztáns adatokat kaphassak. A fürdő relatív kobalttartalmát a

$$\sigma = \frac{c(\text{Co}^{2+})}{c(\text{Co}^{2+}) + c(\text{Ni}^{2+})} \quad (13)$$

összefüggés írja le.

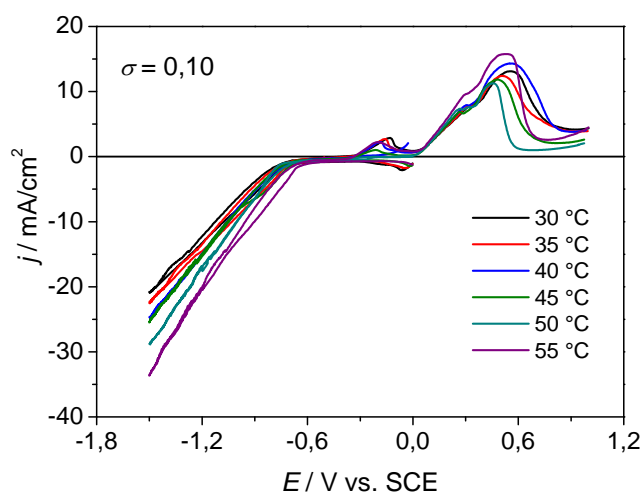
Hasonló összefüggés írható fel a bevonat kobalttartalmára is:

$$\gamma = \frac{y(\text{Co})}{y(\text{Co}) + y(\text{Ni})} \quad (14)$$

ahol a γ a móltört a szilárd fázisban. A móltört helyett azért vezetjük be ezen mennyiséget, hogy a Co:Ni arányra a jelenlévő Cu-tól független értéket kaphassunk a 0-1 skálán.

Co-Ni/Cu multirétegek polarizációs jellegzetességei a fürdő hőmérsékletének függvényében

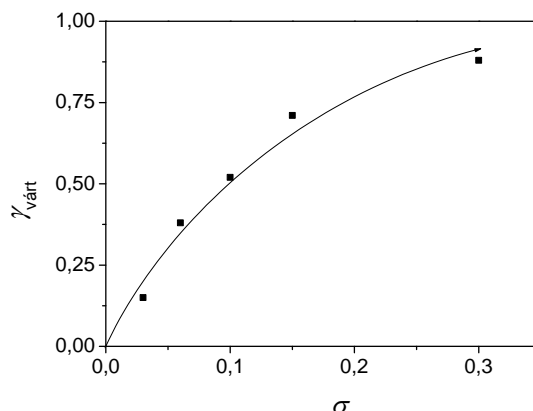
A Co-Ni-Cu rendszer polarizációs jellegzetességeit a 38. ábra tartalmazza $\sigma = 0,10$ relatív kobalttartalmú galvánfürdő esetére. A voltammogramokat 30 °C és 55 °C hőmérséklettartományban készítettem a különböző hőmérsékletű elektrolitoldatokból. Az egyes voltammetriás görbék a jobb összehasonlíthatóság érdekében egy ábrán mutatom be.



38. ábra: A Co-Ni-Cu rendszer polarizációs jellegzetességei különböző hőmérsékletű elektrolitoldatok esetében, a polarizációs görbék Pt elektródon 5 mV s^{-1} pásztázási sebességgel vettem fel.

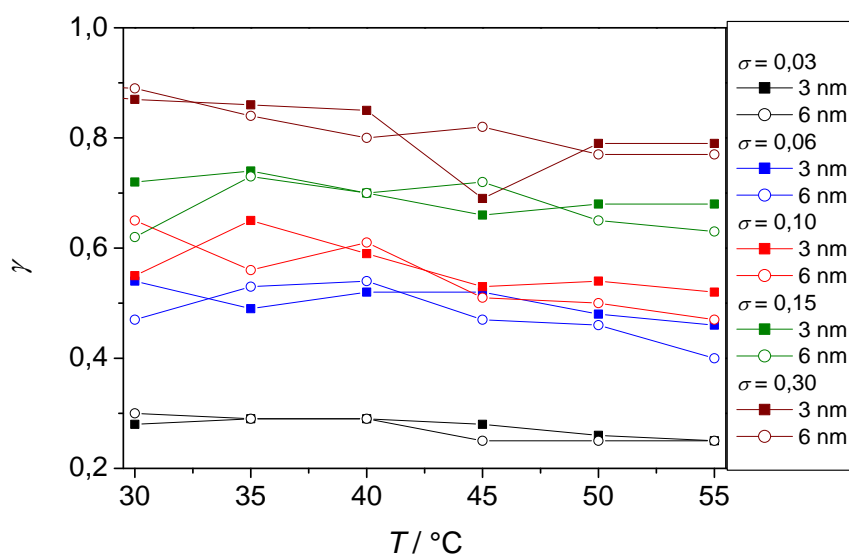
Az ábrán jól látható, hogy a réz leválásának maximális sebessége az előzetes várakozásoknak megfelelően a hőmérséklettel növekszik, hasonlóan az előzőekben tárgyalt Co-Cu rendszerekhez.

A 39. ábrán ábrázoltam a Co-Ni/Cu multirétegek esetében a bevonat mágneses rétegének várt móltörtjét ($\gamma_{\text{várt}}$) a fürdő kobalttartalmának (σ) függvényében [14].



39. ábra: Co-Ni/Cu multirétegek esetében a bevonat várt móltörtje ($\gamma_{\text{várt}}$) az elektrolitoldat kobalttartalmának (σ) függvényében ábrázolva.

A 40. ábrán a különböző hőmérsékletű fürdőkből készült Co-Ni/Cu bevonatok mágneses rétegének móltörtjét a leválasztáshoz használt fürdő hőmérsékletének függvényében ábrázoltam. A bevonat mágneses rétegének vastagsága 3 illetve 6 nm volt.



40. ábra: Co-Ni/Cu multirétegek esetében a bevonat mágneses rétegének móltörtje (γ) a leválasztáshoz használt fürdő hőmérsékletének függvényében ábrázolva, különböző relatív kobalttartalom mellett. A bevonat mágneses rétegének (Ni-Co) vastagsága 3 és 6 nm volt.

A 40. ábrán látható, hogy a leválási preferencia csökken a hőmérséklet emelkedésével. Bár a Co és a Ni együttleválása anomális (vagyis $\gamma > \sigma$), a Co relatív mennyisége a multiréteg mágneses rétegében csökken a hőmérséklet emelkedésével.

Minden elkészített mintán mértem mágneses ellenállást, és a kapott $MR(H)$ görbén elvégeztem a Langevin-illesztést. Azt tapasztaltam, hogy a teljes mágneses ellenállás 2 és 9% között változik,

valamint az *FM* járulék relatív hozzájárulása a teljes mágneses ellenálláshoz 0,1 és 0,4 közötti érték. Azonban itt sem lehet megállapítani a mágneses ellenállás mérések eredményeiből olyan tendenciát, ami azt mutatná, hogy a leválasztás hőmérsékletének hatása lenne az magnetotranszport tulajdonságokra, hasonlóan a fentebb leírt Co/Cu multirétegek hőmérsékletfüggéséhez.

5.2.2. Különféle ionok hatása Co/Cu multirétegek leválasztására

Az adalékanyagok hatását olyan paraméterekkel készült minták esetében vizsgáltam, ami Co/Cu multiréteg leválasztásához az adott fürdőből optimálisnak bizonyult a rézleválasztás potenciáljára, valamint a rézréteg vastagságára. A mágneses réteg leválasztása minden minta esetében G impulzussal és $-19,23 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűség alkalmazásával történt.

5.2.2.1. Ólom mint fémes adalékanyag hatása a Co/Cu multirétegekre

Az ólom mint fémes adalékanyag hatását kétféle aniont, acetátiont illetve perklorátiont tartalmazó fürdőből készült mintákon vizsgáltam. A megfelelő anion megválasztásánál problémát jelentett, hogy az ólomkation a legtöbb anionnal csapadékot képez. Elektrokémiai úton leválasztott fémeket hagyományosan szulfát- vagy szulfamát aniont tartalmazó fürdőből készítik, azonban a szulfátanion ólom esetén nem megfelelő a várható csapadékképződés miatt. Mind az acetátion, mind a perklorátion a kölcsönös oldhatósági vizsgálatok alapján megfelelő volt mindhárom fémre – kobaltra, rézre és ólomra – vonatkozólag. Tehát az ólom hatását a Co/Cu multirétegek elektrokémiai úton történő leválasztására kétféle galvánfürdőből is vizsgálhattam, ami azzal az előnnyel is járt, hogy így nemcsak az egyes fémes adalékanyagok hatását tudtam vizsgálni az elektrokémiai úton előállított Co/Cu multirétegekre, hanem a különböző anionokét is.

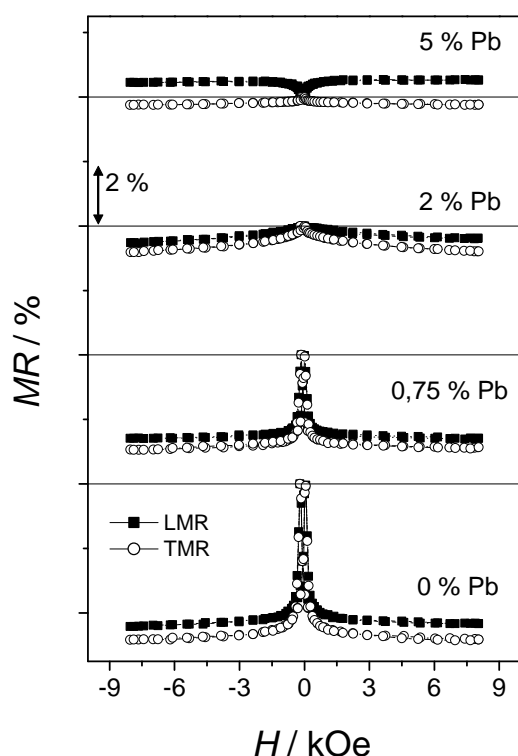
Az ólom hatását ólmos különböző arányban tartalmazó elektrolitokból, impulzusos leválasztással készült mintákon vizsgáltam. A kísérletekhez az elektrolitoldatokat kétféle galvánfürdő – Co^{2+} - Cu^{2+} és azonos összetevőjű, csak rézkation helyett azonos mennyiségben ólomkationt tartalmazó elektrolitoldat – különböző arányú elegyítésével készítettem.

Acetátos fürdőből készült minták

Az acetátos fürdőből elektrokémiai leválasztással készült Co-Pb ötvözetek esetében a leválasztási paraméterek optimalizálását, a leválasztott ötvözetek magnetotranszport tulajdonságait és a röntgendiffrakciós mérések eredményét az 5.3. fejezetben részletesen fogom tárgyalni.

A 41. ábra olyan minták mágneses ellenállás görbéi láthatóak, melyeket a rézhez képest különböző ólomtartalmú Co-Cu acetátos fürdőkből készítettem. Co/Cu multirétegek acetátos fürdőből történő leválasztása újszerű próbálkozás volt, ugyanis a szakirodalomban erre

vonatkozólag nem találni utalást. A vizsgált mintákban a nemmágneses réteg nominális vastagságát 1 és 7 nm között változtattam, míg a mágneses réteg nominális vastagsága 3 nm volt.



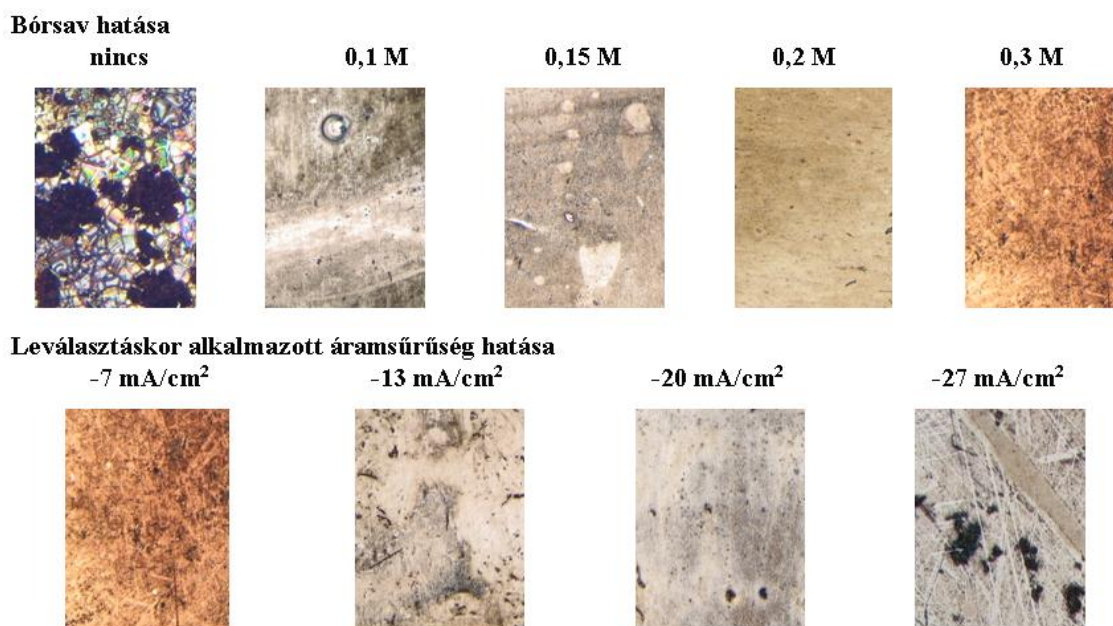
41. ábra: Ólomiont a rézionhoz képest különböző arányban tartalmazó Co-Cu acetátos fürdőkből készült minták mágneses ellenállás görbéi (teli jel: longitudinális MR (LMR); üres jel: transzverzális MR (TMR)). Az ábrán szereplő minden egyes minta esetén a nemmágneses réteg nominális rétegvastagsága 5 nm, a mágnesesé 3 nm volt. A mágneses réteg $-19,23 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűség mellett lett leválasztva. A nemmágneses réteg leválasztási potenciálja -600 mV volt. A Pb % az oldat Pb^{2+} koncentrációját jelenti.

Az ólomot nem tartalmazó Co-Cu fürdőből készített mintának a vártak megfelelően ferromágneses óriás mágneses ellenállása van, a GMR értéke 4,5%, azaz a ferromágneses tartományokat nemmágneses fém határolja el a mintában, tehát a minta multiréteges szerkezetű. A 41. ábrán jól látható, hogy az ólomkation jelenléte az elektrolitoldatban a GMR csökkenéséhez vezet. Ahogyan növekszik a fürdő Pb^{2+} tartalma, úgy növekszik a $\text{MR}(H)$ görbék telítési tere. Kevés ólom jelenlétében a ferromágneses (FM) jellegű görbe egyre inkább szuperparamágneses (SPM) jellegűvé válik. 0,75% ólomtartalom mellett a GMR 3%-ra csökken, 2% ólomtartalom esetén további csökkenés tapasztalható 0,7%-ra. Már néhány százalék Pb^{2+} ionkoncentráció jelenlétében AMR tulajdonságot mutató mágneses ellenállás görbét mérünk, tehát tömbi ferromágneses mintát kapunk. Az AMR értéke 0,8%, ha az ólomtartalom 5%.

Összességében tehát minél több ólomot tartalmaz a galvánfürdő, a leválasztott minta egyre inkább tömbi ferromágneses jellegű lesz. Már kis ólomtartalom esetén is csökken a GMR értéke, tehát az elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multirétegekre az ólom simító hatása nem mutatható ki.

Perklorátos fürdőből készült minták

A 42. ábra a leválasztásokhoz használt elektrolitoldat összetételének és leválasztási áramsűrűségének optimálását foglalja össze. A galvánfürdőkben általában a bórsav szerepe a megfelelő pH biztosítása abban az esetben, ha a fémleválást hidrolízis is kíséri. Az ábrán szereplő képek optikai mikroszkóppal készültek.

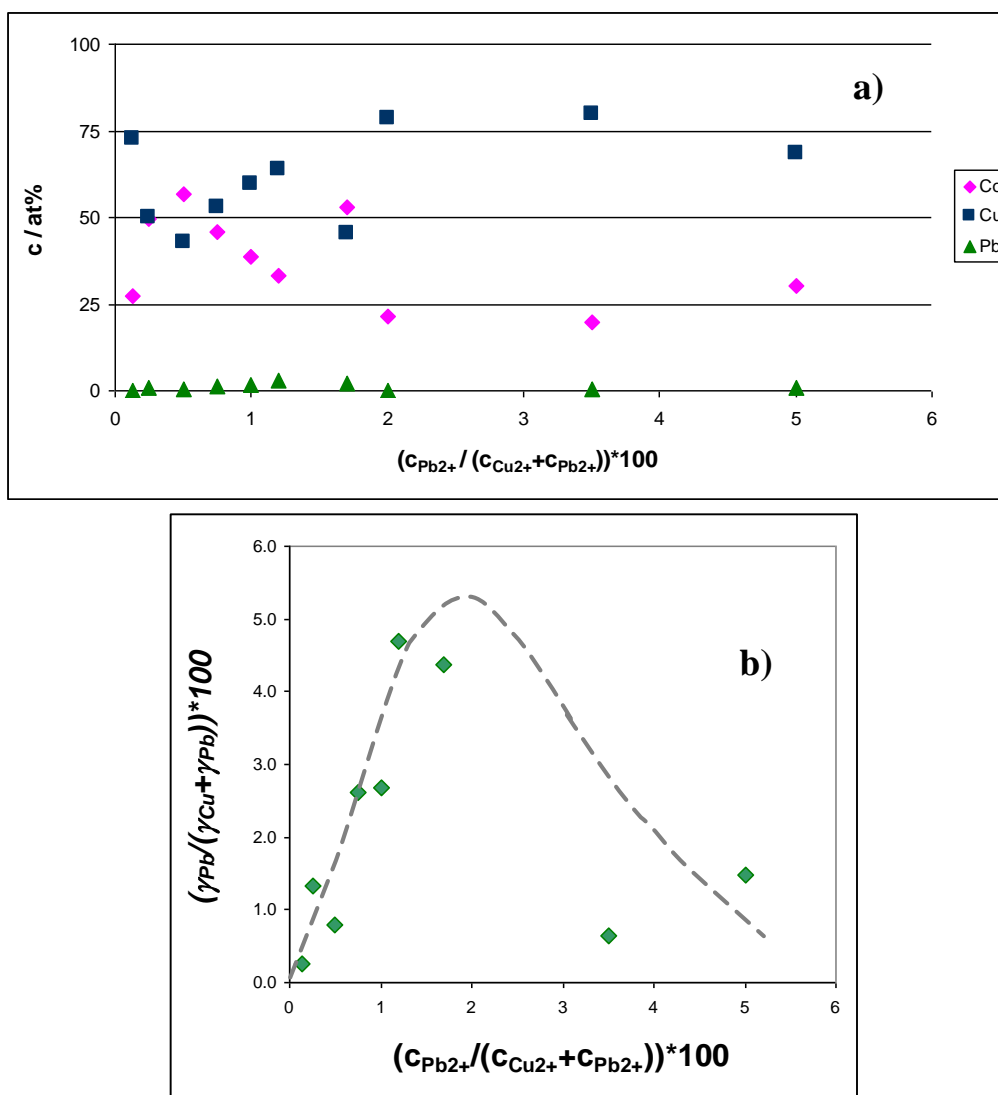


42. ábra: A leválasztásokhoz használt galvánfürdő összetételét és a leválasztási áramsűrűség optimálását összefoglaló ábra.

A 42. ábrán látható, hogy a bórsavtartalom optimálásakor a leghomogénebb bevonatot 0,2 mol/dm³ bórsav koncentrációjú elektrolitoldatból, -20 mA cm⁻² áramsűrűséggel történő leválasztás esetén kapjuk. Kis áramsűrűség repedezett bevonathoz, míg nagy áramsűrűség nemfémes fekete foltok képződéséhez vezetett a leválasztott anyagon.

A perklorátos fürdőből is végeztem kísérleteket, hogy megállapítsam, hogyan hat a rézhez képest változó ólom aránya az impulzusos leválasztással készült minták összetételére. A 43. a) és a 43. b) ábrák tartalmazzák a pásztázó elektronmikroszkóppal végzett összetételelemzések eredményeit.

Az ólom hatása nem mutatható ki egyértelműen a Co/Cu multirétegekre, 2% ólomtartalom fölött a minták kobalt és ólom tartalma hibahatáron belül megegyezik, az ólom beépülése a mintákba nem jelentős. Kis ólomtartalmú fürdőből történő leválasztás esetén a minták kevés ólmot tartalmaznak (43. ábra), majd 2% ólomtartalomig növekedés, ennél nagyobb ólomtartalom után ismét csökkenés figyelhető meg a bevonat ólomtartalmában.

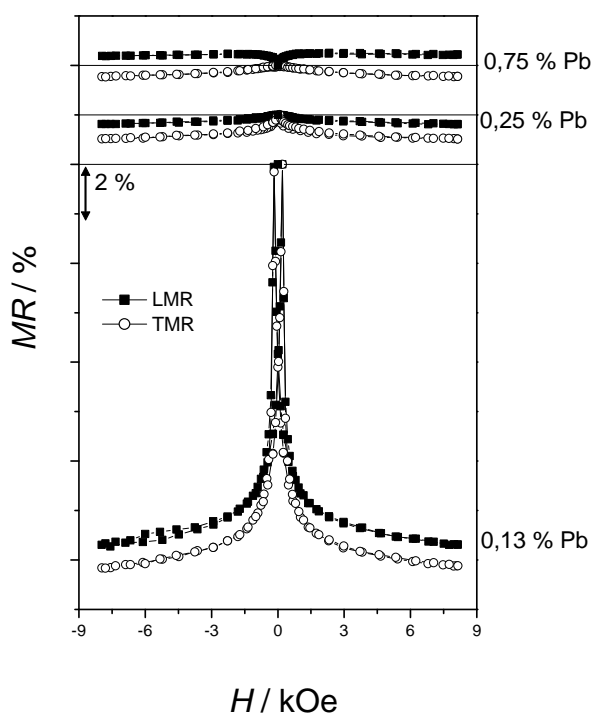


43. ábra: a) Perklorátos fürdőből leválasztott minták elektronmikroszkopos elemzések ábrája.

b) Az összetételelemzésekben nyert ólomtartalom ábrázolva az elektrolitoldatban lévő rézhez viszonyított ólomtartalom függvényében.

A 44. ábrán rézhez képest különböző ólomtartalmú perklorátos fürdőből készült minták mágneses ellenállás görbéi láthatóak.

Elektrokémiai úton előállított Co/Cu multirétegek esetében az ólom hatása kimutatható a leválasztott anyag szerkezetére. 0,75% ólomtartalomig GMR jellegű mágneses ellenállás görbék mérhetők, azonban minél nagyobb a fürdő ólomtartalma, annál inkább SPM jellegűvé válnak a görbék. A 0,75% ólomot tartalmazó oldatból már AMR jellegű a mért görbe. Mint az eddigiekből is látszik, már alacsony ólomtartalmú oldatból készült mintáknál is megjelenik az ólom szerkezettörő hatása: míg acetátos fürdőben ez a hatás 2% oldatbeli ólomtartalomnál volt jelentős, addig perklorátos fürdőből már 0,25% ólomtartalomnál hasonló hatás figyelhető meg. Ebből is látható, hogy a fémek adalékanyagok hatása mellett az anionoknak is jelentős szerepük van.



44. ábra: Ólomiont a rézionhoz képest 0,13%; 0,25% és 0,75%-ban tartalmazó Co-Cu-Pb perklorátos fürdőkből készült minták mágneses ellenállás görbéi (teli jel: longitudinális MR (LMR); üres jel: transzverzális MR (TMR)). Az ábrán szereplő minden egyes minta esetén a nemmágneses réteg nominális rétegvastagsága 7 nm, a mágnesesé 3 nm. A mágneses réteg - 19,23 mA cm⁻² áramsűrűség mellett lett leválasztva. A nemmágneses réteg leválasztási potenciálja -585 mV volt. A Pb % az oldat Pb²⁺ koncentrációját jelenti.

Annak ellenére, hogy perklorátos fürdőből nagyobb volt a mért GMR értéke, mint acetátos fürdőből, az átmenet AMR-be alacsonyabb relatív ólomkation koncentráció mellett történt meg perklorátos fürdő esetén.

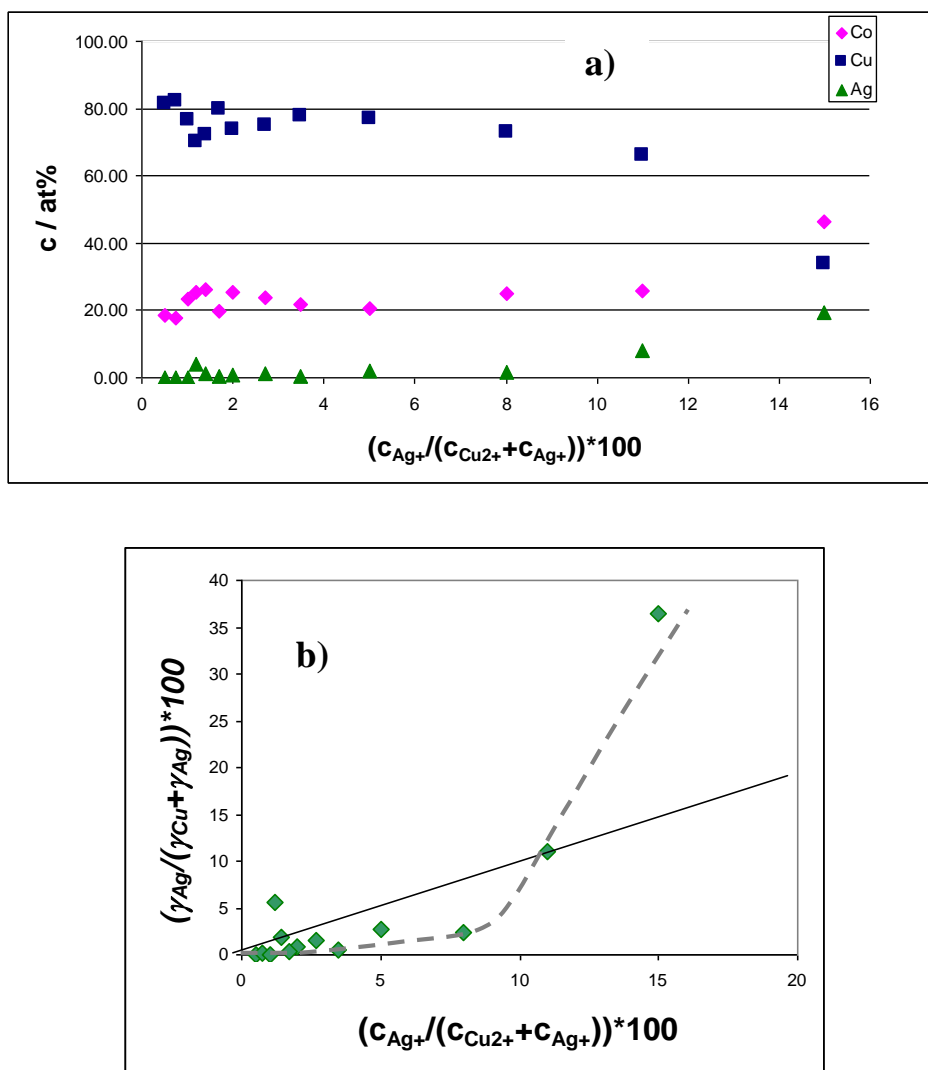
Az ólom Co/Cu multirétegek leválasztására gyakorolt hatására ezen kísérletek alapján általánosan igaz, hogy az ólom a multiréteg képződésére nem simító, hanem szerkezetetörő hatású. Azonban meg kell jegyezni, hogy a három elem – a kobalt, a réz és az ólom – együttleválása bonyolult mechanizmus szerint játszódik le. Az ólom viselkedése a fürdőben eddig még nem ismert együttleválási folyamatot követ, ugyanis az elektrolitoldat ólomtartalmának növekedésével a bevonat ólomtartalma nő, majd egy bizonyos érték fölött csökkenni kezd.

5.2.2.2. Ezüst mint fém adalékanyag hatása a Co/Cu multirétegekre

Az ezüst kation Co/Cu multirétegekre gyakorolt hatásának vizsgálatánál korlátozó tényező az ezüstsók kismértékű oldhatósága. Annak ellenére, hogy AgNO₃ oldatból ezüst elektrokémiai úton leválasztható, a nitrát ionok jelenléte lehetetlenné teszi a Co réteg leválasztását. Ezért az ezüst és a kobalt közös oldhatósági vizsgálatait alapján csak a perklorátos fürdőt lehet alkalmazni leválasztásra [163].

A galvánfürdőben a rézhez képest változtattam az ezüst arányát 0,5% és 15% között. A különböző ezüsttartalmú fürdőkből készített minták mágneses rétegének 3 nm, nemmágneses rétegének 7 nm volt a nominális vastagsága. Minden mintán végeztem magnetotranszport méréseket, valamint a mintákról pásztázó elektronmikroszkóppal összetételvizsgálatok is készültek.

Vizsgáltam, hogyan hat a rézhez képest változó Ag aránya az impulzusos leválasztással előállított minták összetételére. A 45. a) és a 45. b) ábrán az elektronmikroszkopos vizsgálattal végzett összetételanalízisek eredményei láthatóak.



45. ábra: a) Perklorátos galvánfürdőből leválasztott, elektronmikroszkopos vizsgálattal készült összetétel elemzések eredménye.

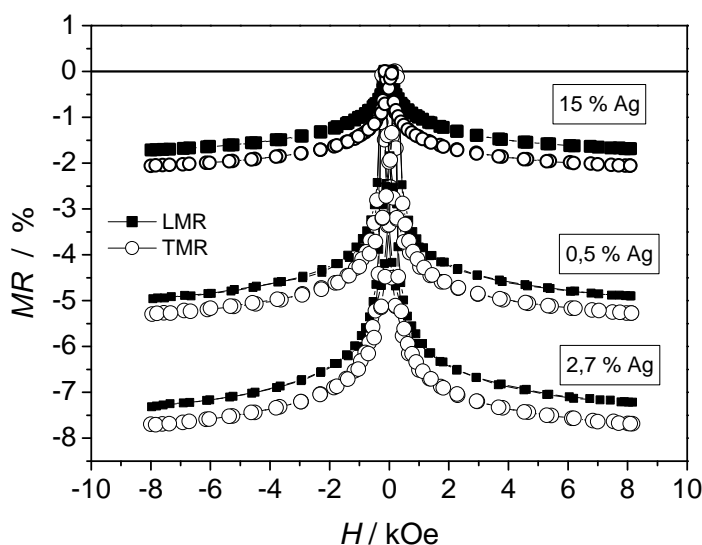
b) Az ezüst relatív móltörtje a nemmágneses elemek oldatbeli ionarányának függvényében ábrázolva. Az egyenes vonal a referenciavonal (ahol $y = x$), a szaggatott vonal a trendvonal.

0,5-5% ezüstion tartalom mellett előállított minták kobalt és réz tartalma hibahatáron belül független az ezüstion koncentrációtól, azonban növekvő Ag tartalom mellett egyre nagyobb a kobalttartalom, és egyre kisebb a réztartalom a mintában.

Kis Ag tartalmú elektrolitoldatból történő leválasztás esetén a minták kevés ezüstöt tartalmaznak, ahogyan a 45. b) ábrán is látható, tehát az ezüst leválása gátolt folyamat. Ha az ionarány kisebb, mint 8%, a bevonat relatív ezüsttartalma kisebb, mint ilyen oldatösszetétel mellett várható lenne. Mivel az ezüst nem képez egyensúlyi ötvözetet sem a kobalttal, sem a rézzel, az ezüst leválasztása nagy aktiválási energiát igényel. Tehát az ezüstionok meglehetősen inaktívak a

leválasztási folyamatban, jóllehet az Ag^+/Ag redoxirendszer standard potenciálja pozitívabb, mint a réz és a kobalt fémion/fém redoxirendszeré. Nagy ezüstion koncentráció mellett az ezüst leválása a domináns folyamat, ami azt jelzi, hogy az ezüst móltörtje a bevonatban sokkal nagyobb érték, mint az ezüst ionaránya az elektrolitoldatban volt.

A 46. ábrán a 0,5%, a 2,7% és a 15% ezüsttartalmú fürdőből készített három minta mágneses ellenállás görbéi szerepelnek a könnyebb összehasonlítás érdekében egy ábrán.

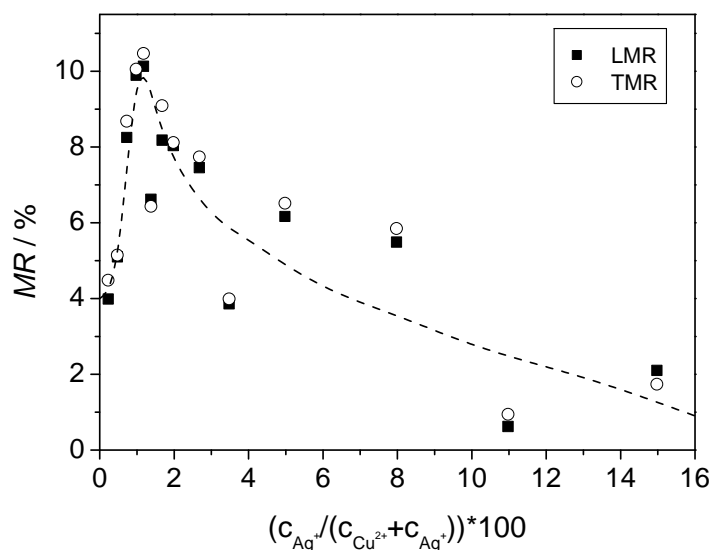


46. ábra: Ezüstöt a rézhez képest különböző ionarányban (0,5%; 2,7% és 15%) tartalmazó Co-Cu perklorátos fürdőkből készült minták mágneses ellenállás görbéi (teli jel: longitudinális MR (LMR); üres jel: transzverzális MR (TMR)). A mágneses réteg nominális vastagsága 3nm, a nemmágneses réteg nominális vastagsága 7 nm volt. A mágneses réteg $-19,23 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűség mellett lett leválasztva. A nemmágneses réteg leválasztási potenciálja -585 mV volt.

Azt tapasztaltam, hogy elektrokémiai úton előállított Co/Cu multirétegek esetén az ezüst hatása kimutatható a leválasztott anyag szerkezetére. Minden esetben GMR jellegű mágneses ellenállás görbéket kaptam, csak a GMR értékének nagysága változott. A leválasztáshoz használt elektrolitoldat alacsony Ag^+ koncentrációja mellett a GMR értéke növekszik, de ez nem annak az eredménye, hogy jelentős lenne az ezüst beépülése a mintába, mint ahogyan azt az összetételi adatok is mutatják. A GMR növekedése eredhet a leválasztott mágneses rétegek közötti nemmágneses rétegben jelenlevő ezüsttől is.

Tehát az ólommal ellentétben az ezüstnek nincs szerkezettörő hatása a multirétegekre. A kobalt és az ezüst atomok mérete között a Co–Pb párhoz képest kicsi a különbség. A szakirodalomban ismert, hogy elektrokémiai úton előállított Co/Ag multirétegeken szobahőmérsékleten 1%-os, míg 24 K-en 2,5%-os GMR-t lehet mérni, tehát még nagy Ag tartalom esetén is várható GMR [163]. A

47. ábrán foglaltam össze a 0,5% és 15% közötti ezüsttartalmú elektrolitoldatokból leválasztott minták mágneses ellenállás adatait.



47. ábra: Összefoglaló ábra a 0,5% és 15% közötti ezüsttartalmú elektrolitoldatokból leválasztott minták 8 kOe külső mágneses térben mért mágneses ellenállás adatairól. A szaggatott vonal a trendvonal.

Ahogy a galvánfürdő rézion koncentrációra vonatkoztatott ezüstion koncentrációja nő az 1,7%-os értékig, úgy növekszik a mágneses ellenállás görbe longitudinális és transzverzális ágának értéke, tehát az ezüst szerkezetjavító hatása kimutatható, azonban ennél nagyobb ezüsttartalmú elektrolitoldatból előállított minták esetében ezek az értékek csökkennek, az ezüst szerkezettörővé válik. A GMR maximális növekedése abban a tartományban érhető el, ahol az ezüst beépülése a bevonatba még nagyon kicsi (ld. 45. b) ábra). A GMR növekedése vagy annak tulajdonítható, hogy kismennyiségű Ag beépül a rézrétegbe, vagy annak, hogy az ezüstionok jelenlétében a Cu réteg növekedési módja megváltozik attól függetlenül is, hogy az Ag kis mennyiségben be is épül a nemmágneses rétegbe. Tehát ezüst esetén elektrokémiai leválasztással hasonló hatás érhető el, mint fizikai módszerek esetében [115, 116].

5.2.2.3. Bizmut mint adalékanyag hatása a Co/Cu multirétegekre

A bizmut mint adalékanyag hatását, ahogyan már a 4.3.4. fejezetben is utaltam rá, négyféle összetételű elektrolitoldatban vizsgáltam. A Co/Cu multirétegek leválasztására a gyakorlatban általánosan használt szulfátaniont tartalmazó fürdő mellett acetát-, klorid- és szulfamátaniont tartalmazó fürdőből is készítettem mintákat. Minden esetben oldhatósági próbát végeztem a bizmutsó oldódására adott fürdőből. A bizmutsó fokozott oldódása érdekében a pH-t csökkentettem,

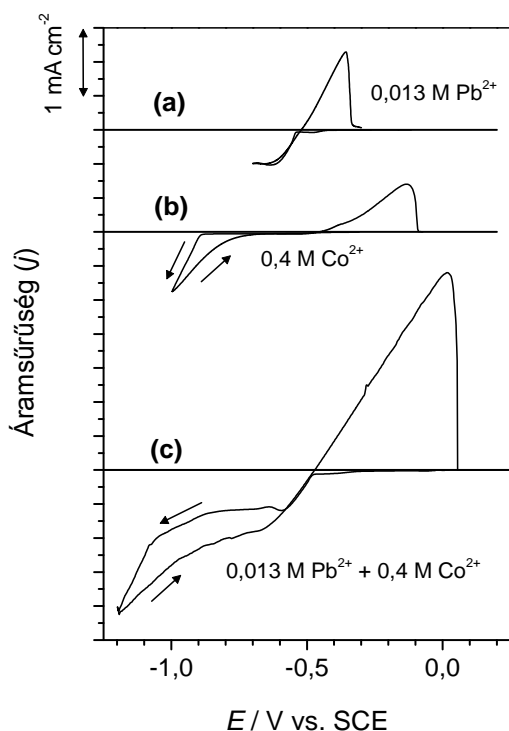
ez azonban a pH nagymértékű eltolásához vezetett, ami szerkezetörő hatást fejthetett ki az ezen fürdőkből készült mintákra.

A szulfát aniont tartalmazó fürdő esetében a Bi^{3+} koncentrációja igen kicsi volt az oldatban a Bi_2O_3 kis mértékű oldódása miatt, így a mintákon mért mágneses ellenállás görbéken a bizmut mint fém adalékanyag hatása nem volt érdemben kimutatható a leválasztott anyag szerkezetére. Acetátaniont tartalmazó elektrolitoldatból történő mintakészítés során szintén ezt a hatást tapasztaltam, a két fürdő oldhatóságra vonatkozó jellegzetességei is azonosak voltak.

Co/Cu multirétegeket csoportunk már készített [12] a Chassaing és csoportja [144, 164] által Co/Cu multirétegek leválasztására használt kloridos fürdővel megegyező összetételű galvánfürdőből. Chassaing és munkatársai közleményükben [144] közölték magnetotranszport mérések eredményeit, azonban olyan mintákról, melyek nem az optimális Cu leválasztási potenciálon készültek. Kloridos fürdőből készült kísérleteim esetén az erősen savas oldat hatása megfigyelhető a minták mágneses ellenállására. Azonban bizmut kationt is tartalmazó fürdőből nagyrészt olyan mintákat tudtam csak készíteni, melyeken megfelelő elektromos kontaktus hiányában nem tudtam magnetotranszport méréseket végezni.

5.3. Impulzusos leválasztással készült, nem multiréteges anyagok: Co-Pb bevonatok

5.3.1. A Co-Pb rendszer polarizációs jellegzetességei



Az elektrokémiai úton történő leválasztáshoz először ciklikus voltammetriával megállapítottam a leválási és oldódási potenciálokat. A kísérletekhez használt hordozó Cu lemez volt. A 48. ábra az acetátaniont tartalmazó elektrolitoldatból felvett ciklikus voltammogramokat tartalmazza. Három voltammogramot tüntettem fel az ábrán a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében. Az első görbét csak ólomkationt (48. a) ábra), a másodikat csak kobaltkationt (48. b) ábra), míg a harmadik görbét mindkét fémiont (48. c) ábra) tartalmazó fürdőből vettem fel, a pásztázási sebesség 2 mV/s volt.

48. ábra: (a) Csak ólomkationt tartalmazó, (b) csak kobaltkationt tartalmazó, valamint (c) mindkét fémiont tartalmazó acetátos fürdőből 2 mV s^{-1} pásztázási sebességgel réz elektródon felvett ciklikus voltammogramok.

Katódos irányba történő pásztázás esetén az ólom leválása figyelhető meg elsőként, mivel az ólom nemesebb fém, mint a kobalt. A 48. a) ábrán látható, hogy az ólom leválása -0,545 V-nál kezdődik, a diffúziós határáramsűrűség -0,610 V-nál áll be. Anódos irányú pásztázás elkezddik az ólom oldódása, ami majdnem ugyanazon a potenciálon történik, mint ahol az ólom leválása elkezdődött. Tehát mindebből arra következtethetünk, hogy az ólom leválása reverzibilis folyamat.

Az ólom előleválása (underpotential deposition, UPD) lehetséges (111) kristálysíkú rézre különböző anionok jelenlétében [165-168]. Ahogyan a 48. a) ábrán látható, a katódos áram növekedni kezd a Pb előleválásakor, ez az áramnövekedés részben az ólom UPD folyamatának tulajdonítható. Az a potenciáltartomány, ahol az áram növekedése bekövetkezik, egybeesik az UPD jelenséget vizsgáló tanulmányok eredményeivel [165-168], és megegyezik azzal az áramjárulékkel, ami a voltammogramon nem látható, ha az ólomkation hiányzik. Mindazonáltal a jelen kísérleti körülmények sokban eltérnek az említett tanulmányokban szokásosan alkalmazott körülményekhez képest, mégpedig:

- a réz hordozó nem egykristály
- az elektrolitoldat pH-ja viszonylag magas
- oxigén és az ólmon kívül más fémek sói (kobalt-acetát) is jelen vannak.

Amikor a Co leválását tanulmányoztam, az acetátos fürdőben nem volt jelen Pb^{2+} , a Co leválása -0,895 V potenciálon kezdődött katódos irányba történő pásztázás esetén (48. b) ábra). Anódos irányba történő pásztázásakor a katódos áramok nagyobbak voltak a Co leválásakor, jelezve, hogy a felületen már van Co, ami tovább növekedhet, a gócnövekedés kinetikai vonatkozásai a meghatározóak. A gócképződési potenciál közel azonos volt réz és ólom hordozón is. A kobalt leválás -0,685 V-nál ért véget anódos irányba történő pásztázás esetén. A Co leválás kvázireverzibilis folyamat, mivel a Co oldódása csak -0,440 V-on kezdődött meg.

Az áramsűrűség-potenciál függvényen látható a Co és Pb oldódására jellemző éles stripping (oldódási) csúcs: az áram nagyon hirtelen nullára csökken, amint az egész bevonatot feloldjuk. A töltésegysúly azt mutatja, hogy a katódos és az anódos töltések egyenlők, ezért a leválási hatások közel 100%-os, tehát a leválasztott fémek akár teljesen feloldódhatnak, valamint hidrogénfejlődés az ólom leválásával párhuzamosan nem mutatható ki.

Abban az esetben, amikor a potenciálpásztázás széles potenciálablakban történt mind Pb^{2+} és Co^{2+} kationok jelenlétében, a kezdeti Pb leválás azonos potenciálon volt megfigyelhető, mint Co^{2+} kationok hiányában. A Pb leválás diffúziókontrollált áramsűrűség platója után az áramsűrűség -0,810 V-nál kezdett növekedni, de a görbe meredeksége kisebb volt, mint a Co leválás voltammogramján azonos potenciálon. A Co leválás szakaszában a -0,810 és -1,075 V közötti potenciál-intervallumban a Co gócképződése a mellette folytonosan leváló Pb felületén gátolt. A

nagyobb áramsűrűség növekedés $-1,075$ V-tól tapasztalható, mely azt a potenciáltartományt jelzi, ahol Co-ban gazdag bevonat válik le.

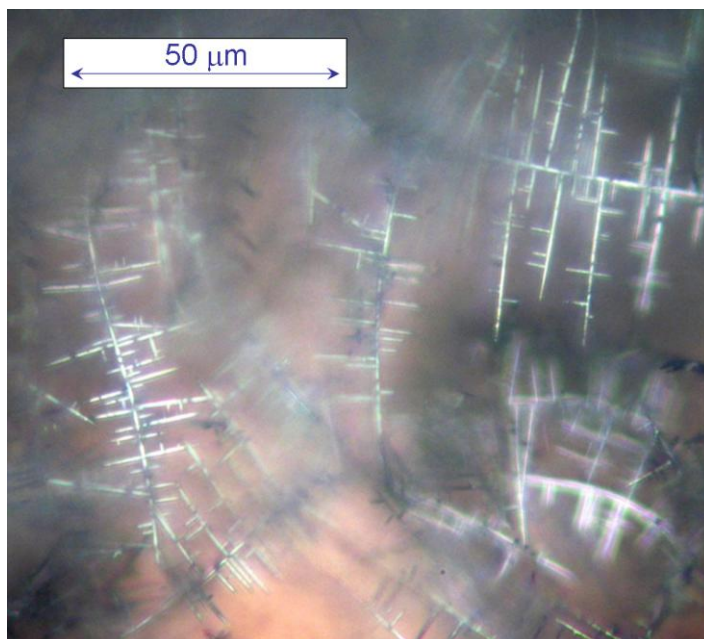
Az anódos irányú pásztázás nagyobb áramsűrűséget mutat, mint az ellenkező irányú pásztázás, ami a bevonat felületének növekedésére utal (ezt indikálja az egyes pásztázási irányok áramainak a különbsége is $-0,65$ V-nál), valamint a kobalt göcképződésnek ólom felületen már nem kell végbemennie, mivel a kobaltban dús felület eleve rendelkezésre áll és fennmarad a Co leválás. A görbe anódos részét, az ólom és a kobalt oldódását nem lehet különválasztani. Az oldódás azonos potenciálon kezdődik, mint tiszta Pb bevonat esetén.

A Co-Pb acetátos fürdő érdekes jellemzője, hogy a Co (azaz a kevésbé nemes fém) leválási és oldódási potenciálja közé esik az ólom leválási és oldódási potenciálja. Ebben a vonatkozásban ez a rendszer eltér az elektrokémiai úton előállított mágneses/nemmágneses multirétegekhez használt (Co, Ni, Fe)-(Cu, Ag) fürdőtől, ahol a kevésbé nemes fém oldódási potenciálja sokkal negatívabb, mint a nemesebb fém leválási potenciálja.

Az acetátos fürdővel ellentétben a kloridos és a nitrátos fürdő egyaránt problémás volt. Bár a kobalt és az ólom leválási és oldódási potenciálját egyaránt meg lehet állapítani kloridos fürdő esetében, a Co leválás határfoka nagyon alacsony nagy áramerősség mellett, ezért a Co leválása bizonytalan. Nitrátos fürdő szintén alkalmatlannak bizonyult: annak ellenére, hogy az ólom leválása és oldódása lehetséges ebből a fürdőből, a nitrátion redukciója megelőzte a Co leválását. A továbbiakban tárgyalt mintákat acetátos fürdőből készítettem.

5.3.2. Elektrokémiai leválasztás állandó polarizációs körülmények mellett

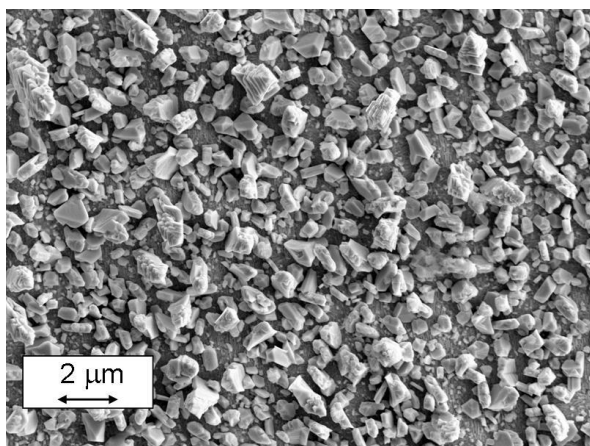
Kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy galvanosztatikus módban abban az esetben készíthetők kompakt ólom bevonatok, ha az áramsűrűség kisebb, mint az ólom leválás diffúziókontrollált áramsűrűsége (ebben az áramsűrűség-tartományban nem történik Co együttléválás). Az áramsűrűség növekedése az ólomleválás diffúziókontrollált áramsűrűsége fölött megváltoztatja a bevonat morfológiáját. Azt tapasztaltam, hogy nem lehet kompakt ólombevonatot kapni a $0,9j_L$ - $10j_L$ áramsűrűség-tartományban (ahol j_L a diffúziókontrollált áramsűrűség). A túszerű, elnyúlt kristályok aránya ebben az áramsűrűség tartományban rendkívül magas volt. A dendrites szerkezet olyan gyenge volt, hogy miután az elektrolitoldatot eltávolítottam a mintáról, a dendrites rendszer összeomlott és a levegőn oxidálódott, a hordozóhoz lazán tapadó fehér por formájában maradt vissza. Az ólom fémkristályai optikai mikroszkóppal láthatóak folyadékfilm alatt szárítás nélkül. Ezt úgy érhetjük el, hogy a bevonatot többször átöblítjük desztillált vízzel anélkül, hogy eltávolítanánk a védőfolyadék cseppet a dendrites rendszerről. Ahogyan a 49. ábrán is látható, az ólom dendritek hossza több tíz mikrométer, míg átmérője többnyire kisebb, mint $1\ \mu\text{m}$. Az is megállapítható, hogy a dendrit négyfogású szimmetriájú oldalirányú elágazásokkal növekszik.



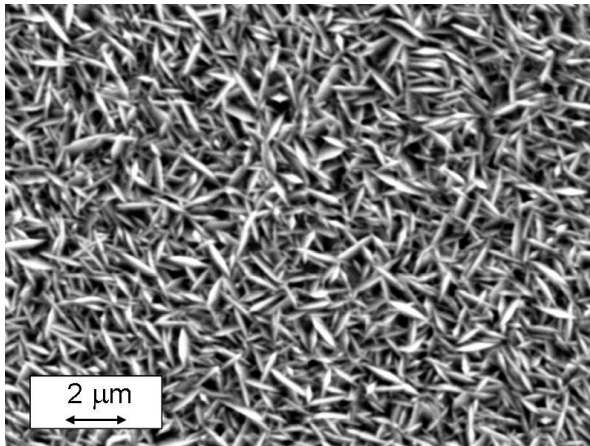
49. ábra: Optikai mikroszkóppal felvett kép acetátos fürdőből $-4,5 \text{ mAcm}^{-2}$ áramsűrűség mellett készült Pb dendritekről. A kép exponálásakor a dendrites bevonat egy csepp víz alatt volt.

Kompakt bevonatot kapunk az ólom diffúziókontrollált áramsűrűségénél tízszer nagyobb áramsűrűség esetén is. Ebben az esetben a bevonat Co tartalma jellemzően meghaladja a 80 at%-ot.

Azt is vizsgáltam, hogy a potenciosztatikus elektrokémiai leválasztás alkalmas-e kompakt Co-Pb bevonatok előállítására. Jól tapadó bevonatokat kaptam $-0,580 \text{ V}$ és $-1,100 \text{ V}$ közötti leválasztási potenciált alkalmazva. Ezen potenciáltartományban készített bevonatok nem tartalmaztak kobaltot. Az 50. a) ábra egy granuláris bevonat SEM felvételét mutatja, ahol a leválasztás diffúziókontrollált, az alkalmazott leválasztási potenciál $-0,650 \text{ V}$ volt. Negatívabb leválasztási potenciáloknál a bevonat Pb dendritekből épül fel, melyek az 50. b) ábrán láthatóak, a SEM felvétel olyan mintáról készült, mely $-1,025 \text{ V}$ leválasztási potenciállal lett előállítva.



(a)



(b)

50. ábra: SEM-felvételek acetátos fürdőből potenciosztatikus módban készült mintákról. Leválasztási potenciálok: $E = -0,65 \text{ V}$ (a) és $E = -1,025 \text{ V}$ (b)

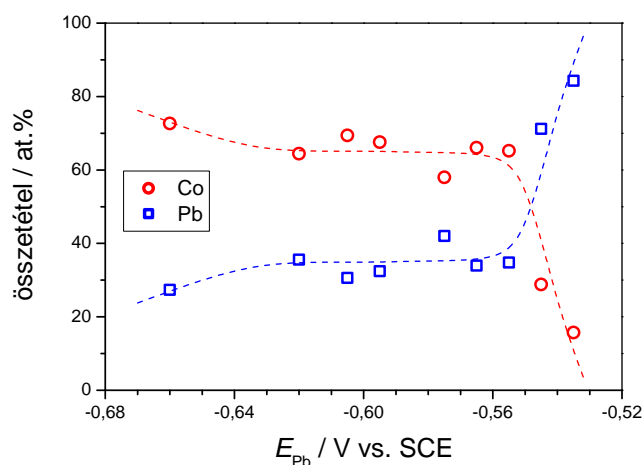
Mindaddig, míg a Co együttleválás nem indult meg, a minta tapadása a hordozóra elegendő volt, és az ólom fémkristályok rendszere erős volt ahhoz, hogy a bevonat a hordozóhoz tapadjon, jóllehet a SEM kép világosan mutatja, hogy a kialakuló hosszúkás Pb-kristályok között üregek maradnak vissza. Azokon a potenciálokon, ahol a Co együttleválás kezdődik (-1,075 V, 48. c) ábra), az ólomdendritek tapadása a hordozóra annyira gyenge, hogy nem kapunk folytonos mintát, hasonlóan ahhoz, ahogy potenciosztatikus módban sem jön létre kompakt bevonat ott, ahol kicsi vagy közepes kobalt tartalmú minta képződhetne.

5.3.3. Kétipulzusos leválasztással készített bevonatok

Annak érdekében, hogy a Co-Pb rétegek előállítását vizsgáljam, kétipulzusos leválasztással készítettem Co/Pb mintákat acetátos fürdőből.

Kétipulzusos leválasztást galvanosztikus/potenciosztatikus (G/P) módban végeztem [35, 107]. A nagy áramú G impulzusban kerül sor olyan nagy áramsűrűséggel történő leválasztásra, ami hasonló a kobaltban gazdag egyenáramú leválasztási módhoz. A P impulzusban választjuk le az ólmot különböző potenciálok mellett, ahol a Co bevonat nem oldódódik. A megfelelő Pb leválasztási potenciál kiválasztása a Co/Cu multirétegekre [12] kidolgozott optimalizálási módszeren alapult. Míg az impulzus hosszát galvanosztikus mód esetén az impulzusidővel lehet szabályozni, a valós idejű áram integrálás a P impulzus során lett elvégezve azért, hogy váltson a következő impulzusra, miután elérte az előre meghatározott töltésmennyiséget, így eközben a leválasztott anyag mennyisége állandó a P impulzusban az aktuális áram mellett.

Az 51. és az 52. ábra tartalmazza az ólom leválasztási potenciál (E_{Pb}) optimalizálására vonatkozó összes adatot. Az 51. ábrán látható, hogy a -0,55 V és -0,63 V potenciáltartományban a bevonat

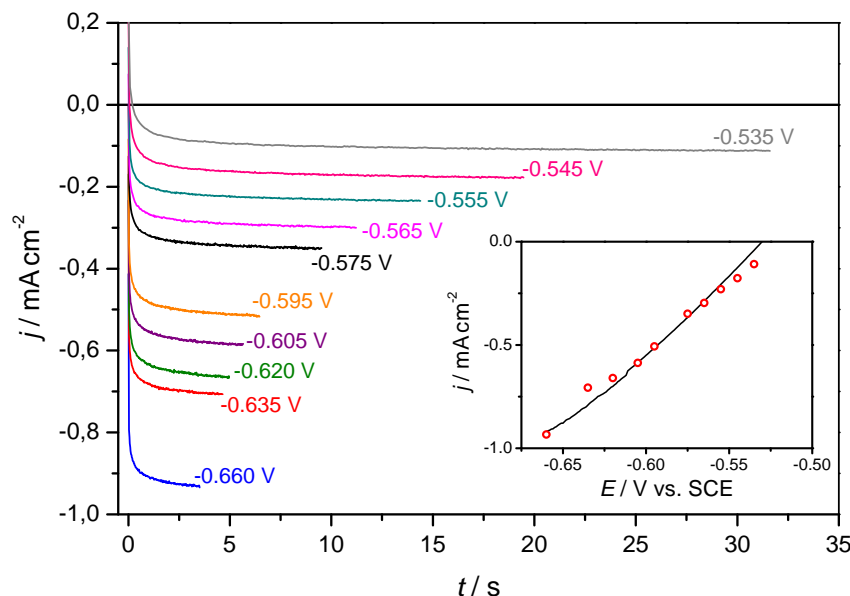


51. ábra: Acetátos fürdőből kétipulzusos leválasztással készült Co-Pb bevonatok összetétele az ólom leválasztási potenciáljának (E_{Pb}) függvényében ábrázolva.

Leválasztási paraméterek: $j = -32 \text{ mAcm}^{-2}$ és $t = 0,28 \text{ s}$ (G impulzus, Co nominális rétegvastagság: 3 nm); $Q = -3,2 \text{ mCcm}^{-2}$ (P impulzus, Pb nominális rétegvastagság: 3 nm); teljes mintavastagság: 900 nm. A szaggatott vonalak csak a jobb áttekinthetőséget szolgálják.

összetétele független az ólom leválasztási potenciáljától. Ha E_{Pb} negatívabb, mint -0,63 V, akkor a Co leválás folytatódhat az előző impulzusban termelt kobaltban gazdag bevonat felületén. Másrészt az ólomtartalom drasztikusan megnő, ha az ólom leválasztási potenciálja kisebb, mint -0,55 V.

A tiszta ólom leválasztására szánt potenciosztatikus impulzusban felvett áramtranzienzeket az 52. ábra tartalmazza. Ezek azt mutatják, hogy a bevonat ólomtartalmának növekedése nem társul a Co oldódásának folyamatával.



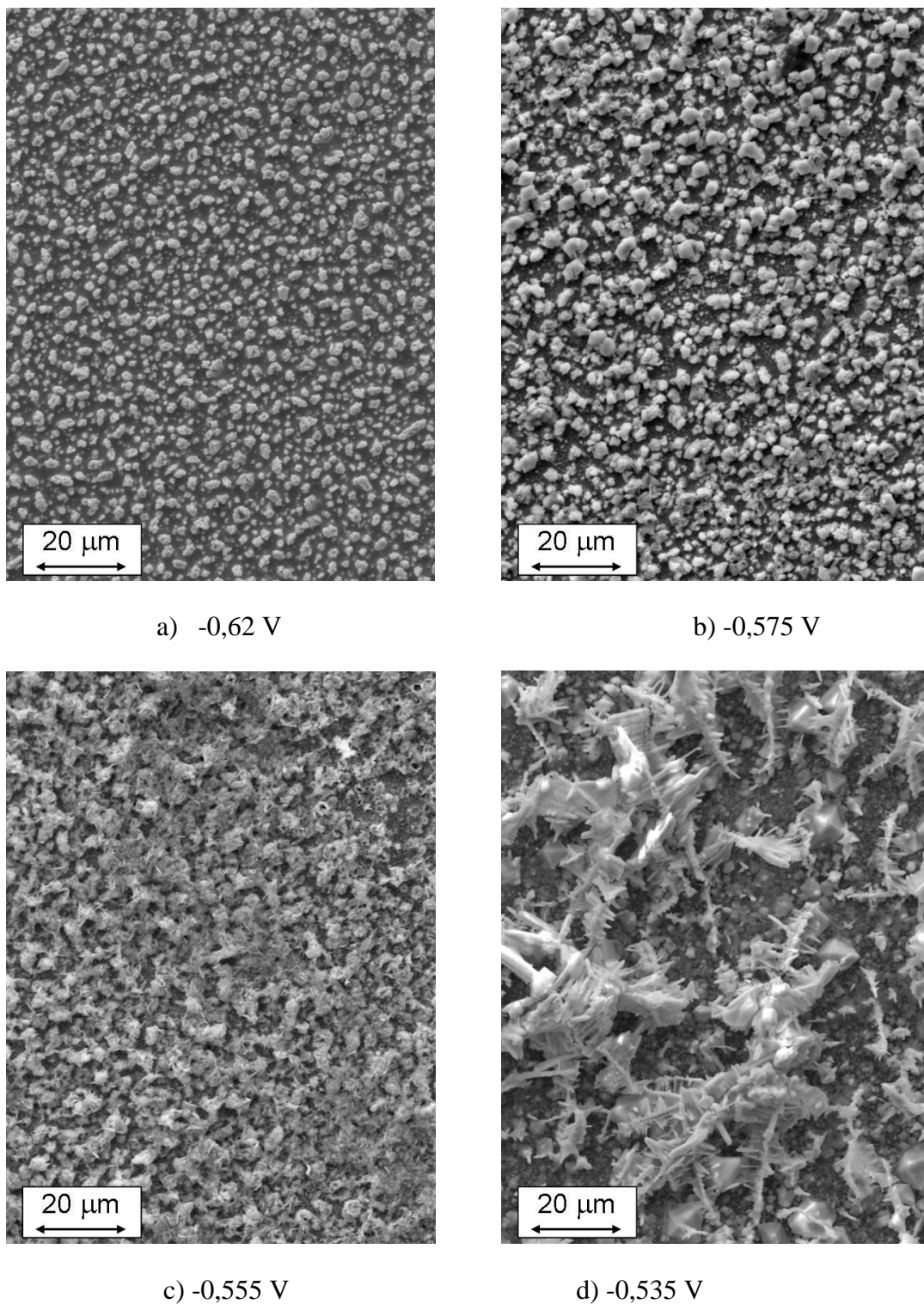
52. ábra: P impulzusban különböző Pb leválasztási potenciálok (E_{Pb}) mellett felvett áramtranziensek.

A minták megegyeznek az 51. ábra mintáival.

Belső ábra: a polarizációs görbe 2 mV s^{-1} pásztázási sebességgel felvéve (fekete vonal), valamint a kétimpulzusú leválasztások P impulzusában felvett áramtranziensek végpontjában leolvasott áramok (piros pontok) vannak ábrázolva.

Az áram az Pb impulzus során végig negatív, függetlenül az ólom leválasztási potenciáljától. Az anódos tranziens hiánya a P impulzusban felvett kronoamperometriás görbén összhangban van a Co oldódási potenciáljával a ciklikus voltammogramon (48. ábra). Az ólomtartalom növekedése -0,55 V-nál nagyobb ólomleválasztási potenciálok esetén annak köszönhető, hogy az ólomleválás ebben a potenciáltartományban nem vezet az galvánfürdő kiürüléséhez a katód felületének közelében, mivel az ólomleválás lassabban megy végbe, mint ahogyan az a diffúziókontrollált áramsűrűség lehetővé tenné. Ezért a G impulzus során áthaladó töltés egy jelentős része a Pb^{2+} redukciójához vezet. Az 52. ábrán az is látható, hogy a P impulzus végén az állandósult állapot áramsűrűsége nagyon jó egyezést mutat a lassú potenciodinamikus vizsgálatból felvett görbével. Ez az utóbbi tény is alátámasztja azt a feltételezést, hogy a kobalt gyakorlatilag közömbös a vizsgált potenciáltartományban az optimális Pb leválásra.

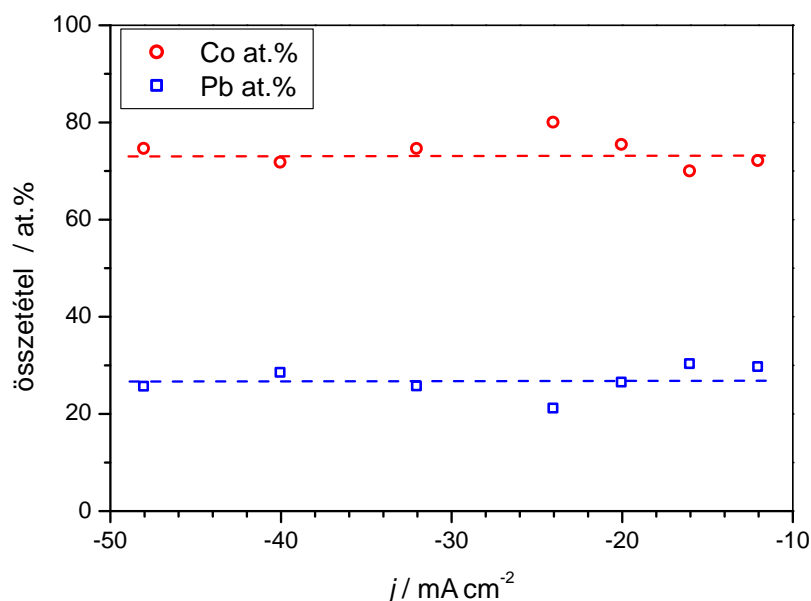
A bevonat morfológiájának változását az ólomleválasztási potenciállal az 53. ábra mutatja.



53. ábra: Acetátos fürdőből impulzusos leválasztással készült Co-Pb minták SEM felvételei. A leválasztási minták megegyeznek az 54. ábra megfelelő mintáival.

A SEM felvételek azt mutatják, hogy egészen egyenletes morfológia mellett a bevonat komponensének eloszlása jobb negatívabb ólomleválasztási potenciált alkalmazva. Ha az ólom leválasztásának potenciálja pozitívabb, mint -0,56 V, dendritok jelennek meg a bevonat felületén. Ezek alapján a további kísérleteket $E_{Pb} = -0,62$ V optimális potenciálon végeztem.

A kétimpulzusos leválasztás G impulzusának áramsűrűségét is optimalizálni kellett. Az 54. ábra a vizsgált minták összetétel-elemzésének eredményét mutatja.



54. ábra: Acetátos fürdőből kétimpulzusos leválasztással készült Co-Pb bevonatok összetételi eredményei a Co leválás áramsűrűségének függvényében ábrázolva.

Leválasztási paraméterek: $j_{\text{Co}t_{\text{Co}}} = -8,95 \text{ mCcm}^{-2}$, (G impulzus Co nominális rétegvastagság: 3 nm);

$E_{\text{Pb}} = -0,62 \text{ V}$, $Q_{\text{Pb}} = -3,2 \text{ mCcm}^{-2}$ (P impulzus, Pb nominális rétegvastagság: 3 nm);

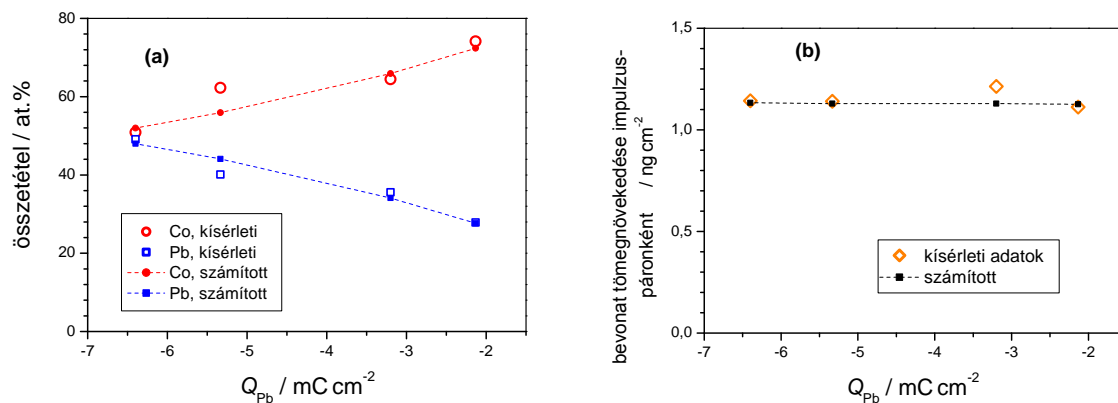
teljes mintavastagság: 900 nm

A szaggatott vonalak csak a jobb áttekinthetőséget szolgálják.

Az áramsűrűséget -10 és -50 mAcm^{-2} között változtattam (a G impulzus teljes töltését állandó értéken tartottam a mintasorozatban). Azt tapasztaltam, hogy a minták összetétele megegyezik a kísérleti hibahatáron belül. A bevonat felületének morfológiája nagyon hasonló az 53. a) ábrán látható mintához, függetlenül az aktuális áramsűrűségtől. A G impulzusban az áramsűrűség optimális körülményeit a minta mechanikai és elektromos tulajdonságai alapján választottam meg. A G impulzusban mind nagy ($|j| > 35 \text{ mAcm}^{-2}$), mind kis ($|j| < 20 \text{ mAcm}^{-2}$) katódos áramsűrűségek törékeny mintát eredményeztek, az elektromos kontaktusok bizonytalanok voltak a későbbi ellenárammérések során. Az optimális érték $j = -32 \text{ mAcm}^{-2}$ katódos áramsűrűség volt.

Azt is ellenőriztem, hogy az impulzus paraméterekben történő változás hatással van-e a bevonat összetételére. Mértém mind a bevonat összetételét, mind a hordozón bekövetkező tömegváltozást. A gravimetriás és az összetételi vizsgálatok eredményei jól közelíthetők szimultán három másik paraméter figyelembe vételével: az áramhatásfokkal a P impulzusban (η_{P}), az áramhatásfokkal a G impulzusban (η_{G}), valamint a Co impulzus során leváló Pb részarányával (y^*_{Pb}). Az 55. ábra a kísérleti adatokat és a számított értékeket mutatja. A legjobb egyezés a kísérleti adatok és a

számított értékek között a következő paraméterekkel érhető el: $\eta_P = 1$, $\eta_G = 0,97$ és $y^*_{Pb} = 0,1$. Ezen paramétereknek valós fizikai jelentésük van, a kapott értékek összhangban vannak a rendszer viselkedéséről korábban megállapított jellegzetességekkel, fizikailag reális értéket kapunk.



55. ábra: Acetátos fürdőből kétimpulzusos leválasztással előállított Co-Pb bevonatok összetétele (a) és tömege (b) az ólom leválasztásához szükséges töltés függvényében ábrázolva.

Leválasztási paraméterek: $j_{Co} = -32 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_{Co} = 0,28 \text{ s}$ (G impulzus Co nominális rétegvastagság: 3 nm); $E_{Pb} = -0,62 \text{ V}$; teljes mintavastagság: 900 nm és 1800 nm az összetételi és a gravimetriás mérések esetén.

A gravimetriás és az összetételi vizsgálatok eredményei egyidőben jól közelíthetők három paraméterrel,

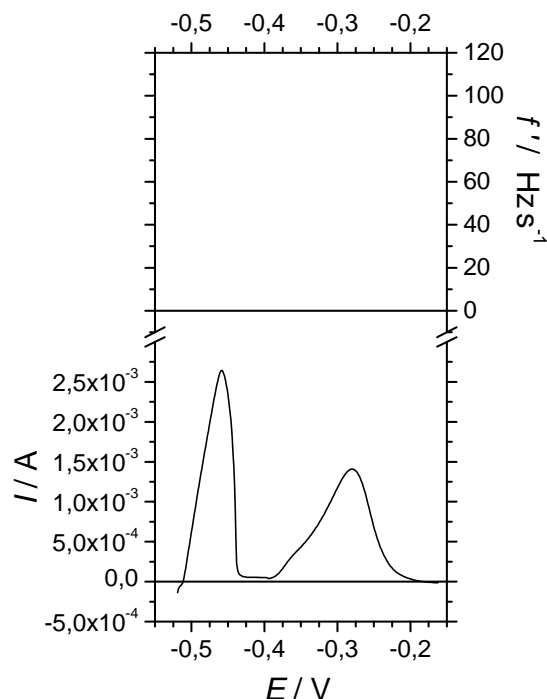
$$\eta_P = 1, \eta_G = 0,97 \text{ és } y^*_{Pb} = 0,1.$$

A kétimpulzusos leválasztással készült minták tulajdonságait anódos lineáris pásztázó voltammetriával is vizsgáltam. Az anódos irányú pásztázással egyidőben mértem a bevonatok tömegváltozását kvarckristály mikromérleggel. A minták leválasztásának befejezése után indítottam el a lassú anódos irányú pásztázást, az egyik ilyen görbepárt az 56. ábra mutatja.

Az impulzusos leválasztással készült Co-Pb minták oldódása két szakaszban történik. Az első oldódási csúcs -0,510 V-nál kezdődik, ami megfelel az ólom oldódásának. Egészen -0,380 V potenciálra más folyamat nem látható a görbén, ezután a potenciál után a leválasztott Co (vagy a minta Co-ban gazdag része) elektrokémiai úton feloldódik. Az impulzusos leválasztással készült mintából a Co oldódása pozitívabb potenciálon történik, mint a tiszta Co oldódásának kezdete. Az utóbbi -0,440 V-nál volt (48. a) ábra).

Co ólommal történő ötvözése hatására a Co oldódási potenciál várhatóan negatív irányba mozdul el, mivel az ólom oldódási potenciálja negatívabb, mint a kobalté. Ezért az ötvözés nem magyarázza meg az oldódási potenciál változását. Inkább az feltételezhető, hogy a görbületi hatás felelős az oldódási potenciál pozitív irányba történő eltolódásáért. Az ólom oldódása homorú felületű Co szivacsot hagy maga után, az oldódás várhatóan pozitívabb potenciálú lesz, mint ami sima Co felületen lenne. Hasonló jelenség figyelhető meg Co/Ag multirétegek esetén is [169]. A közelmúltban már leírták a görbület hatását is az oldódási potenciálra nanorészecskékre vonatkozó

elméleti megfontolásokkal [170]. A Co oldódási potenciáljában fellépő változás azt jelenti, hogy a görbületi sugár legfeljebb néhány 10 nanométer lehet. Az a tény, hogy az ólom oldódási potenciálja ugyanaz, mint tiszta Pb esetén, azt jelzi, hogy nem jött létre ötvözet [171].



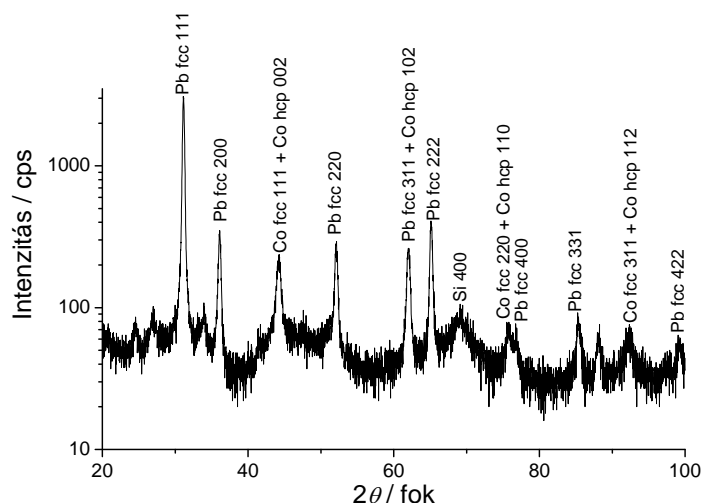
56. ábra: Kétipulzusos leválasztással készült Co-Pb minta oldódásakor mért voltammogram (alsó görbe) és a voltammogrammal párhuzamosan felvett kvarckristály mikromérleg derivált görbéje (felső görbe). Pásztázási sebesség az oldódás alatt: 0.8 mVs^{-1} . Leválasztási körülmények: $E_{\text{Pb}} = -0,62 \text{ V}$, $Q_{\text{Pb}} = -8 \text{ mC}$, $I_{\text{Co}} = -32 \text{ mA}$, $t = 0,27 \text{ s}$ (nominális rétegvastagságok: 3 nm (Co) és 5 nm (Pb)); $N = 40$.

A pozitívabb potenciál-tartományban mérhető oldódási csúcshoz tartozó felületi tömegváltozás nagysága jelzi, hogy a csúcs nem kizárólag a Co oldódását foglalja magában, ehhez ugyanis a tömegváltozásnak kisebb értéke kellene hogy tartozzon, mint a ténylegesen mért érték. A töltés és a tömeg egyensúly csak abban az esetben teljesül, ha azt feltételezzük, hogy a második stripping csúcs a kobaltban gazdag, de csekély ólomtartalommal ($y^*_{\text{Pb}} = 0,075$) rendelkező bevonat-tartomány oldódásából származik. Ez az érték összemérhető azzal, amit az összetétel elemzésből kaptunk. Azonban meg kell jegyezni, hogy az EQCM mérések eredményei nem adnak semmilyen támpontot arról, hogy a G impulzusban az atomi Co oldódása közben vajon Pb is leválik-e a Co mellett (pl. képezhetnek-e granuláris elegyet) vagy a leváló Pb tiszta Pb fázist alkot (akár kis zárványok formájában a Co mátrixban vagy önálló Pb szemcsék a nagyobb Co szemcsék között). Az ólom és a kobalt oldódása két külön potenciál-intervallumban lehetséges, és jó egyezést mutat az alkotó elemek töltés-tömeg változásának arányával. A két fém elkülönült oldódása azt jelenti, hogy a leválasztott anyag külső felülete felől a P impulzusban leválasztott ólom teljes mennyisége hozzáférhető, azaz a két fém nem alkot réteges szerkezetet, hanem mind az ólom, mind a kobalt fázis perkoláló hálózatot alkot. Ezeket a következtetéseket megerősítik a röntgendiffrakciós és magnetotranszport mérések eredményei is.

5.3.4. Kétipulzusos leválasztással készült minták tanulmányozása röntgendiffrakcióval

Acetátos fürdőből G/P impulzusos leválasztással készült 14 mintából álló sorozaton röntgendiffrakciós vizsgálatok történtek. A röntgendiffrakciós mérések eredményeit elemezve szem előtt kell tartani, hogy az eddigi tárgyalások szerint a kobaltban gazdag Co-Pb bevonat a G impulzusban képződik. Pontosabban a kobalttal együttleváló ólomtartalom az impulzusban kb. 10 at%. Ezen röntgendiffrakciós vizsgálatok fontos célja az volt, hogy információt szerezzünk arról, hogy vajon a kobaltban gazdag bevonat Co-Pb ötvözet (metastabil szilárd oldat) vagy csak Co és Pb szemcsék keveréke. Másrészt a leválasztási körülmények megválasztása biztosítja, hogy a P impulzusban tiszta Pb válik le kétipulzusú leválasztás esetén.

A röntgendiffrakciós mérésekhez a mintákat a P impulzusban -0,595 V és -0,656 V közötti leválasztási potenciálon készítettem, a legtöbb esetben az optimális, -0,620 V leválasztási potenciálon. A G impulzusban az áramerősség -24 és -48 mAcm⁻² között volt, a legtöbbször -32 mAcm⁻². Ezeknek az értékeknek megfelelően változott a nominális rétegvastagság is, 1 és 6 nm között volt a P impulzusban a töltés által, a G impulzusban pedig az áramerősséggel szabályozva. Összehasonlítva az állandó potenciál mellett egyenárammal leválasztott tiszta Pb réteget a kétipulzusú leválasztás G impulzusában leválasztott, kobaltban gazdag réteggel, azt tapasztaltam, hogy 20 at% teljes Pb tartalommal az előzőleg optimált feltételek mellett kétipulzusos leválasztással szintén elő lehetett állítani. Egy tipikus röntgendiffraktogram látható az 57. ábrán.



57. ábra: Acetátos fürdőből kétipulzusos leválasztással készült minták tipikus röntgendiffraktogramja. Ezen minta leválasztási paraméterei: $j = -32 \text{ mAcm}^{-2}$ és $t = 0,27 \text{ s}$, Co nominális rétegvastagság: 3 nm (G impulzus); $Q = -1,067 \text{ mCcm}^{-2}$, $E_{Pb} = -0,620 \text{ V}$, Pb nominális rétegvastagság: 1 nm (P impulzus); impulzuspárok száma: 225; teljes bevonat vastagsága 900 nm.

A kétimpulzusos leválasztással készült bevonatok röntgendiffraktogramjainak közös jellemzői a következő módon foglalhatók össze:

A diffraktogramon dominálnak az fcc Pb diffrakciós vonalak. A stabil fcc kristályszerkezetű Pb számos diffrakciós vonala könnyen azonosítható a diffraktogramon. Bár egy gyenge (111) texturát lehet azonosítani (az intenzitásarány, I_{111}/I_{100} , kb. 10 volt, szemben a pordiffraktogramokban megfigyelt 2,5-del), a sok fcc Pb vonal a diffraktogramban azt jelzi, hogy a bevonatban különböző orientációjú Pb kristályok vannak jelen. Az 57. ábrán sok egyéb csúcs is látható, melyeket nem lehet ismert fcc és/vagy hcp Co diffrakciós csúcsokhoz rendelni. Sajnos a megfelelő vonalakhoz hozzárendelt fcc és hcp Co csúcsok erősen átfednek számos fcc Pb diffrakciós vonallal vagy akár egymással. Ezért nem egyértelmű, hogy a megfigyelhető főbb vonalak fcc vagy hcp Co formának felelnek-e meg. Ugyanakkor a $2\theta = 41,589^\circ$ reflexiós helyzetű hcp Co (100) nincs átfedésben egyik Pb vagy Co vonallal sem, melyek gyakorlatilag hiányoznak a diffraktogramról, vagy határozottan gyengébbek, mint az 57. ábrán (figyelembe véve a logaritmikus intenzitás skálát) látható egyéb Co vonalak. Ezért célszerű a megfigyelt Co vonalakat fcc fázisokhoz rendelni.

Az egyenáramú leválasztással készült Pb bevonat diffraktogramja minőségileg nagyon hasonló volt az fcc Pb vonalak megjelenésében az 57. ábra diffraktogramjához (ebben az esetben nyilván a Co vonalak hiányoznak). Az egyenáramú leválasztással készült Co bevonat diffraktogramja tartalmazza mind az ólom, mind a kobalt vonalakat is, csakúgy, mint a kétimpulzusos leválasztással készült minták, ugyanakkor a bevonat sokkal kevesebb ólmot tartalmazott, tehát az ólom vonalak kevésbé voltak intenzívek, mint a Co vonalak.

A 4.5. fejezetben leírt eljárással meghatározva az egyenáramú leválasztással előállított minta ólom fcc fázisának rácsparaméterét, az eredmény 0,49498 nm-nek adódik, ami csak 0,01%-kal tér el tömbi Pb értékétől (0,49502 nm [121]). Az fcc Pb rácsparaméter értéke a kétimpulzusos leválasztással készült minták esetén 0,49494 nm és 0,49598 nm közötti tartományba esik, de általában kicsivel nagyobb értékkel (jellemzően 0,00010-000020 nm-rel), mint a tömbi Pb értéke és nem mutatnak semmiféle szisztematikus eltérést az egyenlő rétegvastagságú bevonatokban vagy az impulzusok során. Megállapítottam, hogy a mért rácsparaméterek tiszta fcc Pb fázis kialakulását bizonyítják nemcsak a P impulzusban, hanem a G impulzusban is, amikor a Co és az ólom együttleválása történik. A rácsparaméterek kicsit nagyobbak, mint tömbi Pb esetén fcc ólomban. A mért paraméterek eltérése a tömbi fcc ólomra jellemző értéktől a kísérlet bizonytalanságából adódó, nem szignifikáns különbség. Ez azt jelenti, hogy az fcc Pb fázis a bevonatban tiszta formában fordul elő, ami megfelel a Co ismert elhanyagolható mértékű egyensúlyi oldhatóságának ólomban [121] és a leválasztási körülményeknek. Természetesen mivel a röntgendiffrakciós mérések csak általános információt nyújtanak a mintákról, nem lehet kizárni ezen mérésekkel az ólom fázisban kis mennyiségben (legfeljebb néhány százaléknyi) oldott Co jelenlétét.

Mint fentebb már említettem, a diffraktogramok alapján a mintákban jelen lévő Co fázishoz próbaképpen hozzárendelhető az fcc kristályszerkezet. Ezért a kobalthoz tartozó röntgendiffrakciós vonalakat is ki lehet értékelni hasonló gondolatmenet szerint. A legtöbb minta esetében fcc Co(220) vonal adódott hozzá a fő Co(311) vonalhoz. Ilyen esetekben ugyanazt az extrapolációs eljárást használtunk, mint amit az fcc Co rácsparaméterek fcc Pb melletti meghatározásakor, de a minták egy részénél a rácsparaméterek csak a fő fcc Co vonalból lettek kiértékelve. Ennek eredményeként a rácsparaméter értékek nagyon közel vannak a kétimpulzusos leválasztással kapott tömbi fcc Co értékhez (0,35446 nm [121]). A mért értékek leggyakrabban a tömbi Co érték kb. $\pm 0,00030$ nm-en belül esett, ahol egyetlen Co csúcsot lehetett csak használni, így a rácsparaméter meghatározása kevésbé volt pontos.

A tömbi fcc Pb és Co rácsparaméterek meghatározását a Vegard-törvény teszi lehetővé. A rácsparaméter adatokból arra lehet következtetni, hogy az fcc Pb fázis nem tartalmaz kobaltot, és az fcc Co fázis legfeljebb 0,2 at% oldott ólmot tartalmazhat. Ez azt jelenti, hogy valamennyi minta tiszta Pb és majdnem tiszta Co keverékből áll, a két elem erőteljes szegregációja figyelhető meg összhangban a Co és Pb egyensúlyi elegyedésének elenyészően kis mértékével [121].

A legtöbb esetben kétimpulzusos leválasztással készítettem multiréteges szerkezetű anyagot, mint pl. a Co-Cu rendszer esetében [107]. A helyzet a Co-Pb rendszer esetében teljesen más volt, még ha ugyanúgy G/P impulzusos leválasztást alkalmaztam is. A két rendszer közti különbség oka, hogy míg ugyan a Co-Pb rendszer esetében is tiszta Pb bevonat keletkezik a P impulzusban, addig a G impulzusban a kobalt és az ólom teljes szegregációja során történik a mágneses anyag leválása. Ezt a szegregációt a röntgendiffrakciós mérések eredményei is alátámasztják. Mivel a kobalt gócképződése gátolt folyamat az ólmon, a G impulzusban képződött bevonat biztosan több Co szemcsét tartalmaz, mivel az ólom növekedése az előző ólomfelületen folytatódik, ahol nincs Co gócképződés. Ez határozottan a bevonat egyenetlen növekedéséhez vezet. Ez az egyenetlen növekedés tovább erősödhet a következő impulzusban az ólom kobaltszigeteken történő gátolt gócképződése következtében. Végül egy olyan szerkezetet kapunk, ahol a perkoláló tiszta Pb háló kobalttal vagy kobaltban gazdag szemcsékkel van elválasztva. Nyilvánvaló, hogy az ilyen bevonattól nem várható, hogy multiréteges szerkezetre jellemző diffrakciós jellegzetességeket mutasson. Ez teljes összhangban van a sokféle kristályirány előfordulásával vagy a multiréteges szerkezetre jellemző szatellit reflexiók hiányával is [172].

A szemcseméret levezethető a vonalkiszélesedési adatokból, melyek a koherens szórású tartományok rétegvastagságára vonatkoznak.

Az egyes röntgendiffrakciós csúcsok vonalszélességéből a szemcseméret a Scherrer-képlettel becsülhető [151] a legerősebb fcc Pb(111) és fcc Co(111) vonalak szélességének felhasználásával.

A szemcsék méretét az fcc Pb fázisra a már leírt módon határoztam meg, és kb. 19 nm-nek (1 nm-es szórással) adódott kétimpulzusos leválasztással készült minták és egyenáramú leválasztással készült tiszta Pb bevonat esetén is. Az egyetlen kivétel a kétimpulzusos leválasztással készült 1 nm rétegvastagságú Pb volt. Az fcc Co fázisban a szemcsék mérete 6 és 7 nm között volt kétimpulzusos leválasztással készült 3 nm Co rétegvastagságú minták esetében, bár a szemcseméret drasztikusan csökkent, amikor a Co rétegvastagsága 1 nm alá csökkent.

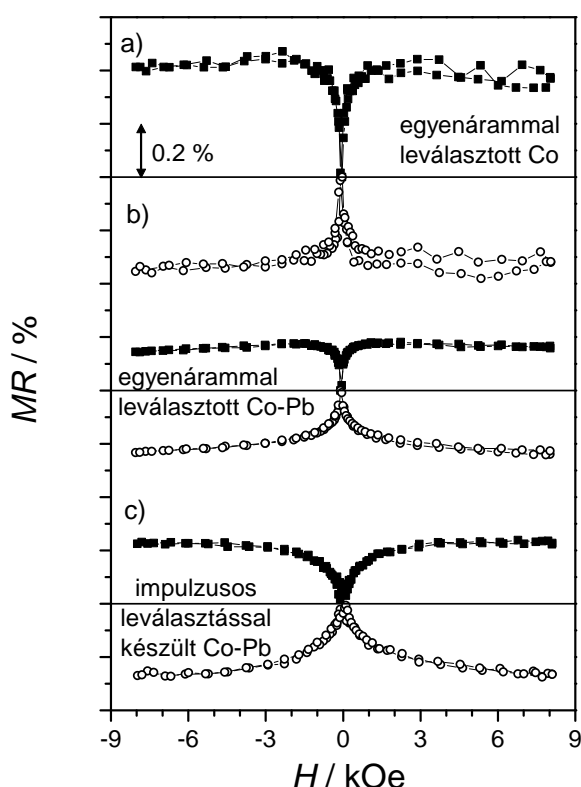
Az fcc Pb fázis nagyobb indexű reflexiói (200), (220), (311) és (222) még mindig megfelelő intenzitásúak, valamint ezek a vonalak valamivel nagyobb vonalszélességet mutatnak, mint a fő (111) vonal, mikrofeszültség jelenlétét jelezve. Tehát a Scherrer-képlet bizonyos mértékben alábecsüli a szemcseméretet, a tényleges szemcseméretük valamivel nagyobbak, mint az itt bemutatottak. Az fcc Co fázissal hasonló a helyzet.

Michaelson [172] egy munkájában azt igazolta, hogy a nanoméretű Co és Cu szemcsék keveréke egyetlen fcc rácsparamétert hoz létre. Úgy tűnik, ennek az egyezésnek az előfeltétele nem csupán a két fázis egyező kristályszerkezete, hanem a viszonylag kis különbség is a rácsállandók értékében. Kobalt és réz esetén a rácsparaméterek eltérése csak kb. 2%, azonban kobalt és ólom esetén ez az eltérés eléri a 30%-ot is. A két különböző fázis szemcséi közötti határfelület nemegyensúlyi. Mint a korábbi fejezetekben bebizonyosodott, ez gyakran vezet ahhoz, hogy az egész bevonat könnyen szétesik, tehát kompakt bevonatot csak nagyon speciális feltételek mellett lehet előállítani.

5.3.5. Magnetotranszport mérések

Az 58. ábra egyenáramú és impulzusos leválasztással készült minták tipikus mágneses ellenállás (MR) görbéit mutatja.

Mindegyik elkészített mintán végeztem mágneses ellenállás méréseket szobahőmérsékleten és az $MR(H)$ görbék minden esetben anizotrop mágneses ellenállásra (AMR) utaltak (ld. 58. ábra). Az anizotrop mágneses ellenállást pozitív longitudinális mágneses ellenállás (LMR) és negatív transzverzális mágneses ellenállás (TMR) jellemzi. Az AMR nagyságát a mágneses ellenállás görbe ($MR(H)$) telítési tartományában az LMR és a TMR különbségéből lehet meghatározni [173]. Tiszta AMR viselkedést figyeltem meg, ami ferromágneses fémekre és ötvözetekre jellemző, ez ferromágneses (FM) fázis jelenlétét jelzi a mintában. AMR viselkedés figyelhető meg, ha a mintában jelen lévő FM tartományok nagyobbak, mint az elektron átlagos szabad úthossza a tömbi FM fázisban. Az FM tartományok lehetnek teljesen izoláltak egy nemmágneses mátrixban, ha megfelelően nagyok vagy kisebb FM tartományok perkoláló hálózatát alkotják.



58. ábra: Acetátos fürdőből különböző leválasztási körülmények mellett előállított minták szobahőmérsékleten mért mágneses ellenállás görbéi (üres jel: longitudinális MR (LMR); teli jel: transzverzális MR (TMR)).

(a) Pb^{2+} mentes acetátos fürdőből egyenáramú leválasztással készült Co minta ($j = -32 \text{ mAcm}^{-2}$);
 (b) Pb^{2+} iont tartalmazó acetátos fürdőből egyenáramú leválasztással készült Co-Pb minta ($j = -32 \text{ mAcm}^{-2}$);
 (c) kétimpulzusos leválasztással készült Co-Pb minta. Leválasztási körülmények: $j = -32 \text{ mAcm}^{-2}$ és $t = 0,28 \text{ s}$, Co nominális rétegvastagság: 3 nm (G impulzus); $Q = -3,2 \text{ mCcm}^{-2}$, $E_{Pb} = -0,620 \text{ V}$, Pb nominális rétegvastagság: 3 nm (P impulzus).

Az 58. a) ábra $MR(H)$ görbéiből kiderül, hogy Pb^{2+} mentes acetátos fürdőből leválasztott tiszta Co (azaz egyenáramú leválasztással készült Co) AMR értéke kb. 0,75%. Másrészt a szobahőmérsékletű AMR értéke kb. 2% szulfátos fürdőből leválasztott Co film [6] és fizikai párologtatással készült Co film [174] esetén. Mivel az egyenáramú leválasztással készült Co minta jelen esetben tiszta Co volt, az AMR értékének csökkenését a standard tömbi Co értékével összehasonlítva a bevonat finom szemcseméretének tulajdoníthatjuk. Kis szemcseméretre a szemcsehatárok térfogathányadának növekedése és a szemcsehatár fokozott hozzájárulása nagyobb háttér ellenállást (R_0) eredményez. Ily módon amikor a $\Delta R/R_0$ arányt kiszámítjuk, a mágneses ellenállás kisebb lesz.

Az 58. b) ábra egyenáramú leválasztással készült Co-Pb mintáinak $MR(H)$ görbéi alapján amikor ólmot kobalttal együtt választottam le, az AMR tovább csökkent kb. 0,35%-ra az alkalmazott áramsűrűség-tartományban az összes egyenáramú leválasztással készült minta esetén. A röntgendiffrakciós mérések adatai alapján ötvözet képződését nem lehetett megállapítani, az együttleváló ólom a második fázisban (fcc Pb) jelenik meg a bevonatban, amelyikben a Co a fő fázis (a bevonat átlagos összetétele: 80 at% Co és 20 at% Pb). Az fcc Pb ellenállása szobahőmérsékleten $21,0 \mu\Omega\text{cm}$ [175] és a hcp Co értéke $5,8 \mu\Omega\text{cm}$ [175]. Mivel az fcc Co értéke $5,5 \mu\Omega\text{cm}$ [10], a második fázis sokkal nagyobb ellenállással jelenik meg, ami határozottan növeli a Co-Pb bevonat teljes ellenállását azonos leválasztási paraméterekkel előállított tiszta Co esetén. Egyrészt a kétimpulzusos leválasztással készült bevonat jellege tovább növeli a háttér ellenállást,

másrészt a bevonatban a nem FM fázis jelenlétének következtében az FM fázis térfogathányada csökken. Ezen tényekből adódik, hogy az ólomfázis együttleválása Co mátrixszal várhatóan csökkenti az AMR nagyságát.

A kétimpulzusos leválasztással készült Co-Pb minták $MR(H)$ görbéiből (58. c) ábra) kiderül, hogy szintén AMR viselkedést mutatnak. A kétimpulzusos leválasztással készült minta AMR értéke 0,45-0,50% volt, azaz kissé nagyobb, mint az egyenáramú leválasztással készült Co-Pb minták esetén. Mindazonáltal a kétimpulzusos leválasztással készült Co-Pb bevonatok $MR(H)$ görbéinek jellege tisztán AMR, ami a G impulzusban leválasztott mágneses fázis jelenlétét bizonyítja mind a nagy különálló Co tartományok, mind a kis Co tartományok perkoláló hálózata esetén. A mágneses ellenállás görbék AMR jellege összhangban van a szerkezetvizsgálatok eredményeivel, amennyiben kétimpulzusos leválasztással készült minták esetén nem képződik multiréteg.

Sem az egyenáramú, sem a kétimpulzusos leválasztással készített Co-Pb bevonatok esetén nem látható az anizotrop mágneses ellenállás mellett számottevő óriás mágneses ellenállás járuléka jelenléte. Ez azt jelenti, hogy a megfigyelt mágneses ellenállás dominánsan olyan spinfüggő elektronszórásokból ered, amelyek elegendően nagy Co tartományokon belül történnek és nem abból, hogy két Co tartomány közötti ólomtartományon halad keresztül az elektron pályája.

6. Összefoglalás

Bevonatok porlasztáson alapuló mélységprofil vizsgálata esetén gyakran fellépő probléma az, hogy a jel élessége csökken a porlasztás kiinduló felületétől a minta mélyebb rétegei felé. Ezért fejlesztették ki a porlasztáson alapuló fordított mélységprofil módszert, mellyel a porlasztás a minta növekedésének irányából indítható. E módszerrel az elektrokémiai leválasztás folyamatának kezdete nagy pontossággal tanulmányozható.

Munkám során részletesen vizsgáltam különféle körülmények között elektrokémiai úton leválasztott Fe-Ni ötvözetek mélységi összetételét. Egyenárammal leválasztott mintákban kimutattam, hogy a preferáltan leváló vas a hordozó közeli zónában nagyobb koncentrációban van jelen, mint a hordozótól távol. A változó móltörttekkel jellemezhető tartomány jellegzetes vastagsága 200 nm volt. Impulzusos leválasztással létrehozott Fe-Ni ötvözeteken a növekedés irányában egyenletes komponenseloszlás volt elérhető. Ez a leválasztási mód előnyös akár 200 nm-nél is vékonyabb egyenletes összetételű ötvözetek előállítására. Minél kisebb a preferáltan leváló fémion koncentrációja az oldatban, annál kisebb cikluskitöltési tényező szükséges az egyenletes komponenseloszlás eléréséhez.

Számos olyan ötvözetet is vizsgáltam, ami a Ni mellett kis koncentrációban tartalmazott egyéb preferáltan leváló komponens. Az ötvözetben kis koncentrációban jelen lévő ötvöző komponens (Cu, Cd és Sn) változó összetételű zónát eredményezett a minták hordozóhoz közeli tartományában, jóllehet a mintában az ötvözőelem móltörtje a leválasztás állandósult állapotában jellemzően 0,06-nál kisebb volt. Ni-Sn ötvözetek esetében kimutatható volt a hordozó anyagának diffúziója a nagy Sn tartalmú bevonatokban.

Az összes eddig vizsgált rendszerre helytállónak bizonyult egyenáramú módban történő elektrokémiai leválasztás esetén az a feltételezés, hogy a preferáltan leváló komponens feldúsul a bevonat hordozóhoz közeli rétegeiben. A fémötvözetek leválasztásával kapcsolatos eredmények rámutatnak arra, hogy a gyakorlati szempontból fontos ultravékony bevonatok összetételének ellenőrzése elkerülhetetlen, és kívánatos az impulzusos leválasztási mód alkalmazása.

Elsőként vizsgáltam szisztematikusan elektrokémiai úton előállított multirétegek esetén a leválasztáskor alkalmazott hőmérséklet hatását a leválasztott Co/Cu és Co-Ni/Cu minták tulajdonságaira. A hőmérséklet hatása másodlagosnak bizonyult a leválást befolyásoló egyéb tényezők hatása mellett.

Munkám során vizsgáltam különféle ionok hatását elektrolitikus Co/Cu multirétegekre, hogy összehasonlítsam az elektrokémiai leválasztást a szakirodalomban szereplő fizikai módszerek eredményeivel. Azt tapasztaltam, hogy az ólom mint fémes adalékanyag ezen multirétegek képződésére nem simító, hanem inkább szerkezetörő hatású volt. Mind a perklorátos, mind az

acetátos fürdő esetében viszonylag kis relatív ólomkation koncentráció mellett figyeltem meg az átmenetet GMR-ből AMR-be. Az ólommal ellentétben az ezüstnek pozitív hatása jelentkezik a Co/Cu multirétegekre a GMR effektus nagyságában, de a mért $MR(H)$ görbe jellege nem támasztja alá, hogy a fizikai módszereknél kapott erősen csatolt multiréteghez hasonló szerkezetű mintát kapnánk.

Részletesen vizsgáltam impulzusos leválasztással, G/P módban készült Co-Pb granuláris elegyek összetételét, magnetotranszport tulajdonságait és szerkezetét. Impulzusos leválasztással készült Co-Pb bevonatok esetében csak az acetátos fürdőből leválasztott minták eredményeztek kompakt bevonatokat. Magnetotranszport vizsgálatokkal kimutattam, hogy az ily módon készült minták tömbi ferromágneses anyagok. A röntgendiffrakciós mérések eredményei alapján beigazolódott, hogy a minták semmilyen irányban nem textúráltak és valószínűsíthető, hogy egy granuláris elegy jön létre.

7. Summary

The sputtering-based depth profile analysis methods applied for investigating deposited films have a common weakness in that the signal sharpness gradually reduces during the advancement of the sputtering process starting from the rough surface of the deposit. To overcome this difficulty, a reverse depth profile analysis method was developed where the sputtering proceeds along the growth direction, starting from the substrate side of the deposit. The beginning of the electrodeposition process can be investigated by this method with high accuracy.

During my studies, I have investigated the depth composition profile of electrodeposited Fe-Ni alloys under several conditions. Results on d.c.-deposited samples showed that the concentration of the preferentially depositing component (iron) is higher in the near-substrate zone than far from the substrate. The typical thickness range with variable molar fraction was 200 nm. In the case of pulse-plated Fe-Ni alloys, a homogeneous component distribution along the growth direction could be achieved. This deposition method is suitable for the preparation of Ni-Fe alloy deposits with smooth composition profile even for thicknesses below 200 nm. It was found that the lower the ion concentration of the preferentially depositing metal in the solution, the lower the duty cycles is required to ensure a homogeneous component distribution.

Several binary Ni-based alloys were investigated where the sample contained a small concentration of other preferentially deposited components such as Cu, Cd and Sn. The presence of a small concentration of the alloy components caused a significant change in the near-substrate zone of the sample even if the molar fraction of the alloying component was less than 0.06 during the stationary stage of the deposition. In the case of Ni-Sn alloys, a migration of the substrate material into the deposit was found at high Sn contents

It was found for all systems investigated that under d.c. electrodeposition conditions the preferentially depositing component is enriched in the near-substrate zone of the deposit.

These results on the deposition of metallic alloys underline the importance of monitoring the composition of ultrathin deposits and suggest the use of pulse-plating mode from the practical point of view.

It was in the present work for the first time that the influence of bath temperature on the properties of the electrodeposited Co/Cu and Co-Ni/Cu multilayers was systematically investigated. The influence of the temperature was found to be secondary beside the influence of other deposition parameters.

During my studies, I investigated the influence of different ions on electrodeposited Co/Cu multilayers to compare the electrochemical deposition with results of physical deposition methods described in the literature. The observation was that the effect of Pb as metallic additive was

structure-breaking rather than smoothing. With both the perchlorate and the acetate baths, a transition from GMR to AMR behavior was observed for already a relatively small Pb cation concentration. Contrary to Pb, a positive effect of Ag on the magnitude of the GMR of Co/Cu multilayers was revealed although the nature of the measured $MR(H)$ curves did not confirm that the same strongly antiferromagnetically coupled multilayer structure occurred as observed for physical deposition methods.

I investigated in detail the composition, structure and magnetotransport properties of Co-Pb deposits prepared by two-pulse electrodeposition in G/P mode. Only Co-Pb alloys electrodeposited from acetate bath resulted in compact metallic alloys. Magnetotransport studies have shown that the deposits exhibit a behavior resembling that of bulk ferromagnetic materials. The results of the X-ray diffraction measurements confirmed that the samples are not textured in any direction and it is probable that a granular mixture of the two components is created.

8. Tézisek

A) Eredmények az egyenáramú és impulzusos leválasztással készült Fe-Ni minták SNMS-sel végzett fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatával kapcsolatban [S3]

- T1. Egyenáramú és impulzusos leválasztással készült Fe-Ni minták mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredményei alapján megállapítottam, hogy az egyenárammal és az impulzusos leválasztással készült ötvözetek komponenseloszlása egymástól lényegesen eltérő. Impulzusos leválasztással készült minták esetében az állandósult és a kezdeti összetétel között alig van különbség, tehát a vastagság mentén egyenletes összetételű minták állíthatók elő. Ezzel szemben az egyenáramú leválasztással készült minták esetében drasztikus különbség van a két érték között, az így készült minta a növekedés irányában változó összetételű lesz.
- T2. Igazoltam, hogy az impulzusos leválasztással készült Fe-Ni minták kezdeti összetétele független az áramsűrűségtől abban az esetben, ha a minták készítésekor alkalmazott áramsűrűség a $-12 - -30 \text{ mAcm}^{-2}$ tartományban van. Egyenáramú módban készült minták kezdeti összetétele megegyezik az impulzusidő során azonos áramsűrűség alkalmazásával impulzusos módban készült minták átlagos összetételével.
- T3. Impulzusos leválasztásnál minél nagyobb a cikluskitöltési tényező (ϵ), annál nagyobb összetétel-változás tapasztalható a kezdeti összetételhez képest. $45 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ koncentráció esetén $\epsilon < 0,2$ cikluskitöltési tényező szükséges a vastagság mentén állandó ötvözetösszetétel eléréséhez, de $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ koncentráció mellett ugyanez csak $\epsilon < 0,04$ cikluskitöltési tényező alkalmazásakor valósítható meg. Impulzusos leválasztás esetén minél kisebb a galvánfürdő Fe^{2+} tartalma, annál kisebb cikluskitöltési tényezőt célszerű választani ahhoz, hogy a leválasztott anyag összetétele ne változzon a vastagság mentén. Egyenárammal leválasztott minták esetében, amikor a cikluskitöltési tényező 1, az állandósult állapot összetételét a leválasztott anyag 90 nm után éri el, azonban a vas móltörtje ebben az esetben csak mintegy fele lesz a kezdeti értéknek.

B) Eredmények elektrokémiai úton leválasztott Ni-X (X = Cu, Cd, Sn) ötvözetek SNMS-sel végzett fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatával kapcsolatban [S1]

- T4. Számos Ni ötvözetre igazoltam, hogy egyenáramú leválasztás esetén a hordóóhoz közeli 150 nm vastagságú zónában feldúsul a preferáltan leváló fém (Cu, Cd és Sn), ezért az ennél vékonyabb ötvözetbevonatok esetén nem lehet biztosítani a leválasztott anyag összetételi homogenitását egyenáramú leválasztás során.

T5. Ni-Sn ötvözetek esetében kimutattam a hordozó réz atomjainak diffúzióját a leválasztott anyagba. A hordozó és a leválasztott ötvözet keveredését nagy Sn tartalmú bevonatok képződésekor a Cu és Sn erős ötvözetképző hajlama okozza.

C) Eredmények a fürdőhőmérséklet hatásának vizsgálatáról Co/Cu és Co-Ni/Cu multirétegekre vonatkozóan

T6. Elsőként vizsgáltam szisztematikusan elektrokémiai úton előállított multirétegeknél a leválasztáskor alkalmazott hőmérséklet hatását a leválasztott anyag mágneses ellenállására. Míg Co/Cu multirétegek esetében a fürdő hőmérsékletének hatása a leválasztott anyag magnetotranszport tulajdonságaira kimutatható volt, addig Co-Ni/Cu multirétegeknél nem lehetett megállapítani a mágneses ellenállás mérések eredményeiből ezt a tendenciát. Co/Cu multirétegek esetében a hőmérséklet növelésének hatására nőtt a mágneses ellenállás ferromágneses járuléka.

D) Eredmények a fémek adalékanyag, valamint az anion hatásának vizsgálatáról az elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multirétegekre vonatkozóan

T7. Ólom mint fémek adalékanyag hatását vizsgálva megállapítottam, hogy a mágneses ellenállás a fürdő ólomion koncentrációjának növelésekor monoton csökken. Az acetátos és perklorátos fürdőkkel végzett kísérletek alapján általános tapasztalat volt, hogy az ólomkationok a multiréteg-képződésére nem simító, hanem szerkezettörő hatásúak. A leválasztott Co/Cu multirétegek óriás mágneses ellenállása a kétfajta anion jelenlétében az ólomkation koncentráció függvényében eltérő ütemben változott (azonos nominális rétegvastagságok mellett).

T8. Perklorátos fürdőből leválasztott Co/Cu multirétegek esetében az ezüst pozitív hatása jelentkezik a GMR effektus nagyságában. A fürdő optimális Ag^+ koncentrációja mellett a minták mágneses ellenállásának nagysága mintegy kétszerese az azonos kísérleti feltételek mellett ezüstion mentes fürdőből készült mintákénak.

E) Eredmények elektrokémiai leválasztással készült Co/Pb granuláris elegyekre vonatkozóan [S2]

T9. Megmutattam, hogy az oldhatósági feltételeknek eleget tevő lehetséges fürdőtípusok közül csak az acetát aniont tartalmazó fürdők alkalmasak kobalt és ólom egyidejű elektrokémiai leválasztására. A ciklikus voltammogramok alapján megállapítottam, hogy az ólom leválási és oldódási potenciálja a Co leválási és oldódási potenciálja közé esik, ezért impulzusos

leválasztási módban az ólom leválását nem kísérheti a kobalt oldódása az ólomleválás potenciál-intervallumában.

- T10. Megmutattam, hogy míg egyenáramú leválasztással nem lehet kompakt mintát készíteni 80 at% alatti Co tartalommal, addig impulzusos leválasztással bármely mintaösszetétel elérhető. Az impulzusos leválasztással készült minták összetételi elemzése alapján igazoltam, hogy ha az ólom leválasztási potenciálja telített kalomel elektródhoz képest a $-0,58\text{ V} - -0,63\text{ V}$ tartományban van, továbbá a Co-dús anyag leválasztási áramsűrűsége a $-10 - -50\text{ mAcm}^{-2}$ tartományban, akkor a minta összetételét csak az impulzusok során áthaladt töltés határozza meg.
- T11. Több kísérleti módszerrel kapott eredmények egyértelműen igazolják, hogy az egyensúlyi körülmények között elegyedést nem mutató Co-Pb rendszerben az elektrokémia leválasztás sem vezet a két fém számottevő elegyedéséhez, illetve multiréteg képződése sem történik. Ezt a következtetést a röntgendiffrakciós mérések eredményei egyértelműen igazolják, és mindez összhangban van a mágneses ellenállás mérések által mutatott anizotrop mágneses ellenállással is. A leválasztás során képződő bevonatok a két fém granuláris elegyei.

9. A tézisek alapjául szolgáló tudományos munkák, valamint egyéb közlemények

A Ph.D dolgozat alapjául szolgáló közlemények

[S1] K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, A. Bartók, G. Molnár, L. Péter;

Composition depth profile analysis of electrodeposited alloys and metal multilayers: the reverse approach

Journal of Solid State Electrochemistry **15** (2011) 2523–2544. [IF(2011): 2,131]

[S2] K. Neuróhr, J. Dégi, L. Pogány, I. Bakonyi, D. Ungvári, K. Vad, J. Hackl, Á. Révész, L. Péter;

Composition, morphology and electrical transport properties of Co-Pb electrodeposits

Journal of Alloys and Compounds **545** (2012) 111-121. [IF(2011): 2,289]

[S3] K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, G. Molnár, I. Bakonyi, L. Péter;

Near-substrate composition depth profile of d.c.-plated and pulse-plated Fe-Ni alloys

Electrochimica Acta **103** (2013) 179-187 [IF(2011): 3,832]

Szóbeli előadások

1. K. Neuróhr, J. Dégi, L. Pogány, I. Bakonyi, L. Péter,

Codeposition of Co and Pb by d.c. and pulse plating and magnetoresistance properties of the deposits

Second Regional Symposium, Belgrád, Szerbia (2010)

2. K. Neuróhr, J. Dégi, L. Pogány, I. Bakonyi, L. Péter,

Codeposition of Co and Pb by d.c. and pulse plating and magnetoresistance properties of the deposits

EAST forum - MINDE workshop, Schwäbisch Gmünd, Németország (2010)

3. Neuróhr K.,

Néhány különleges fém nanoszerkezet előállítása elektrokémiai leválasztással

MTA Elektrokémiai Munkabizottság ülése, Budapest (2011)

4. K. Neuróhr,

Codeposition of Co and Pb by d.c. and pulse plating and magnetoresistance properties of the deposits

Hamburgi Egyetem, Fizikai Intézet, Hamburg, Németország, (Csoportbeszámoló, Roskilde, Dánia, 2012)

További közlemények

[S4] P. Jedlovsky, G. Hantal, K. Neuróhr, S. Picaud, P. N. M. Hoang, P. von Hessberg and J. N. Crowley;

Adsorption Isotherm of Formic Acid on the Surface of Ice, as Seen from Experiments and Grand Canonical Monte Carlo Simulation

Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) 8976-8987. (IF: 3.396; FH = 3)

[S5] K. Zih-Perényi, K. Neuróhr, G. Nagy, M. Balla, A. Lásztity;

Selective extraction of traffic-related antimony compounds for speciation analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry

Spectrochimica Acta Part B **65** (2010) 847-851. (IF: 3.549; FH = 2)

[S6] M. Jafari Fesharaki, L. Péter, T. Schucknecht, D. Rafaja, J. Dégi, L. Pogány, K. Neuróhr, É. Széles, G. Nabiyouni, I. Bakonyi;

Magnetoresistance and structural study of electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers.

Journal of the Electrochemical Society **159** (2012) D162-D171. (IF: 2.420)

Posztterek

1. K. Zih-Perényi, K. Neuróhr, G. Nagy and A. Lásztity,

Selective Leaching of Different Antimony Forms from Flying Dust

European Symposium on Atomic Spectrometry, Weimar, Németország (2008)

2. K. Zih-Perényi, B. Dávid, K. Neuróhr and A. Lásztity,

Chemically modified celluloses as antimony-selective microcolumn fillings - poszter

European Symposium on Atomic Spectrometry, Weimar, Németország (2008)

3. K. Neuróhr, J. Dégi, L. Pogány, I. Bakonyi, L. Péter,

Elektrokémiai úton leválasztott Co/Pb és Co/Cu multirétegek vizsgálata

Beszámolónap, Kémia Doktori Iskola, ELTE (2010)

4. K. Neuróhr, J. Dégi, L. Pogány, I. Bakonyi, L. Péter,

Codeposition of Co and Pb by d.c. and pulse plating and magnetoresistance properties of the deposits

8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Milánó, Olaszország (2011)

5. K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, Gy. Molnár, I. Bakonyi, P. László:

Near-substrate composition depth profile of d.c.-plated and pulse-plated Fe-Ni alloys

Elecnano5, Bordeaux (2013)

10. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, **Dr. Péter Lászlónak** a téma kiválasztásában, továbbá hogy tanácsaival, észrevételeivel, kritikai megjegyzéseivel segítette munkámat. Munkám során rengeteg bizalmat, szakmai segítséget és motivációt kaptam tőle, amiért köszönettel tartozom neki.

Köszönetem szeretném kifejezni **Dr. Bakonyi Imrének**, az egykori Fémkutatási Osztály osztályvezetőjének, hogy megismertette velem a mágneses/nemmágneses multirétegek érdekes és kihívásokkal teli világát. Köszönöm, hogy mindig bizalommal fordulhattam hozzá a fizika területén felmerülő kérdéseimmel.

Továbbá köszönöm **Dégi Júliának**, az MTA Wigner SZFI Fémkutatási Osztály volt tudományos munkatársának és **Pogány Lajosnak**, az MTA Wigner SZFI SEM-laboratórium tudományos főmunkatársának az összetételi elemzéseket.

Köszönöm **Révész Ádámnak**, az ELTE TTK Anyagfizikai Tanszék docensének a röntgendiffrakciós méréseket.

Köszönettel tartozom **Csik Attilának** és **Vad Kálmánnak**, az MTA ATOMKI tudományos főmunkatársainak az SNMS mérésekért.

Köszönöm **Molnár Györgynek**, az MTA TTK MFA tudományos főmunkatársának a Si/Cr/Cu hordozók bepárolását.

Köszönetet mondok **Dr. Lévai Péternek**, a MTA Wigner FK főigazgatójának és **Dr. Buka Ágnesnek** a MTA Wigner SZFI igazgatójának, hogy lehetőséget biztosítottak a Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai Intézetében doktori munkám elvégzéséhez.

Köszönet illeti továbbá kutatócsoportunk munkatársait, így **Tóth Bencét**, hogy fordulhattam hozzá fizikával kapcsolatos kérdéseimmel, **Berkesi Katát**, hogy erőt adott, amikor arra volt szükségem, köszönet mindkettőjüknek a jó társaságért és a barátságukért. Továbbá köszönettel tartozom **Nagy Beátának**, **Dávid Barnabásnak** és **Lázár Bencének** támogatásukért, valamint azért, mert mindenkor biztosították a jó hangulatot a laborban.

Köszönet **Verebélyi Tamásnak**, barátságáért, biztató szavaiért, dolgozatommal kapcsolatos építő jellegű hozzászólásaiért.

Köszönet **Holczbauer Tamásnak** támogatásáért, szakmai segítségéért, és hogy mindvégig türelmesen mellettem állt.

Nem utolsó sorban köszönettel és hálával tartozom **szüleimnek**, **családomnak**, hogy mindig mellettem voltak, biztosították tanulmányaimhoz az ideális feltételeket és támogatták pályaválasztásom. Köszönöm, hogy arra tanítottak, hogy higgyek benne, hogy az életben minden varázslat, hiszen *“Csak kétféleképpen élheted az életed. Vagy abban hiszel, a világon semmi sem varázslat. Vagy pedig abban, hogy a világon minden varázslat.”* (Albert. Einstein)

11. Irodalomjegyzék

- [1] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Nanotechnológia>
- [2] E. Hedegaard, B. Jensen, *Journal of Chromatography* **225**(2) (1981) 450.
- [3] D. M. Eigler, S. Schultz, *Bulletin of the American Physical Society*, **26** (1981) 357.
- [4] Á. Révész, L. Péter, P. J. Szabó, P. Szommer, I. Bakonyi; *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) 109.
- [5] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, L. Pogány, Á. Cziráki, I. Geröcs, K. Varga-Josepovits, B. Arnold, K. Wetzig, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996) 124.
- [6] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, J. Tóth, L. F. Kiss, L. Pogány, Á. Cziráki, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron-Bohnes, A. Dinia, B. Arnold, K. Wetzig, *Europhys. Lett.* **58** (2002) 408.
- [7] M. Alper, M. C. Baykul, L. Péter, J. Tóth, I. Bakonyi; *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 841.
- [8] I. Bakonyi, J. Tóth, L. F. Kiss, E. Tóth-Kádár, L. Péter, A. Dinia; *J. Magn. Magn. Mater.* **269** (2004) 156.
- [9] D. Rafaja, C. Schimpf, T. Schucknecht, V. Klemm, L. Péter, I. Bakonyi; *Acta. Mater.* **59** (2011) 2992.
- [10] I. Bakonyi, E. Simon, L. Péter, B. G. Tóth, L. F. Kiss; *Phys. Rev. B* **79** (2009) 174421.
- [11] Á. Cziráki, L. Péter, V. Weihnacht, J. Tóth, E. Simon, J. Pádár, L. Pogány, C. M. Schneider, T. Gemming, K. Wetzig, G. Tichy, I. Bakonyi; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **6** (2006) 2000.
- [12] L. Péter, Q. Liu, Zs. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1513.
- [13] L. Péter, G. L. Katona, Z. Berényi, K. Vad, G. A. Langer, E. Tóth-Kádár, J. Pádár, L. Pogány, I. Bakonyi; *Electrochim. Acta* **53** (2007) 837.
- [14] L. Péter, J. Pádár, E. Tóth-Kádár, Á. Cziráki, P. Sóki, L. Pogány, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3813.
- [15] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, (1989) 4828.
- [16] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 2472.
- [17] L. Péter, A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, Á. Pekker, Gy. Molnár; *Electrochim. Acta* **55** (2010) 4734.
- [18] L. V. Brugnatelli, *The Philosophical Magazine*, **21** (1805) 187.
- [19] M. Prutton, *Surface Physics*, Calderon Press, Oxford 1975.
- [20] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley and Sons (1998)
- [21] J. W. Dini, *Electrodeposition*, Noyes Publications, New Jersey, USA (1992)
- [22] R. Winand, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1091.

- [23] W. Schwarzacher, *Journal of Physics: Condensed Mater* **16** (2004) R859.
- [24] H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen* Berlin, Springer Verlag, Berlin (1954) 729.
- [25] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys I-II*, Academic Press, New York, USA (1963)
- [26] A. Chitharanjan Hegde, K. Venkatakrishna, N. Eliaz, *Surf. Coating. Tech.*, **205** (2010) 2031.
- [27] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2886.
- [28] M. Mortaga, Abou-Krishna, *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2005) 1035.
- [29] M. Jafari Fesharaki, G. R. Nabiyouni, J. Dégi, L. Pogány, Á. Révész, I. Bakonyi and L. Péter, *J. Solid State Electrochem* **16** (2012) 715.
- [30] K. Sai Madhukar Reddy, E. C. Estrine, D.-H. Lim, W. H. Smyrl, B. J. H. Stadler, *Electrochem. Comm.*, **18** (2012) 127.
- [31] O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **48**(18) (2003) 2551.
- [32] W. E. G. Hansal, A. Roy, Pulse plating, *Eugen G. Leuze Verlag KG*, Bad Saulgau, Németország (2012)
- [33] J. C. Puipe, F. Leaman Eds, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, Florida, USA (1986).
- [34] E. Tóth-Kádár, I. Bakonyi, L. Pogány, Á. Cziráki, *Surf. Coat. Technol.* **88** (1997) 57.
- [35] V. Weihnacht, L. Péter, J. Tóth, J. Pádár, Zs. Kerner, C. M. Schneider, I. Bakonyi, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C507.
- [36] W. R. A. Meuleman, S. Roy, L. Péter, I. Varga, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C479.
- [37] I. W. Wolf, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1152.
- [38] H. Li, F. Ebrahimi, *Mater. Sci. Eng. A* **347** (2003) 93.
- [39] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2892.
- [40] C. C. Hu, A. Bai, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C615.
- [41] J. Vaes, J. Fransaer, J. P. Celis, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C567.
- [42] R. Abdel-Karim, Y. Reda, M. Muhammed, S. El-Raghy, M. Shoeib, H. Ahmed, *J. Nanomater.* (2011) Article 519274 (1-8)
- [43] A. Bartók, A. Csik, K. Vad, G. Molnár, E. Tóth-Kádár, L. Péter, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) D253.
- [44] U. Lacnjevac, B. M. Jovic, V. D. Jovic, *Electrochim. Acta* **55** (2009) 535.
- [45] A. Sanaty-Zadeh, K. Raeissi, A. Saidi, *J. Alloys Compnd.* **485** (2009) 402.
- [46] T. Krause, L. Arulnayagam, M. Pritzker, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 960.
- [47] K.-M. Yin, B.-T. Lin, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996) 205.
- [48] N. Zech, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3461.
- [49] K.-M. Yin, S.-L. Jan, *Surf. Coat. Technol.* **79** (1996) 252.

- [50] V. Costa Kieling, *Surf. Coat. Technol.* **96** (1997) 135.
- [51] S. Gadad, T. M. Harris, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3699.
- [52] T. M. Harris, J. St. Clair, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3918.
- [53] M. Kouncheva, G. Raichevski, St. Vitkova, *Surf. Coat. Technol.* **31** (1987) 137.
- [54] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2272.
- [55] A. Afshar, G. Dolati, M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 352.
- [56] D. Gangasingh, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3605.
- [57] M. Alper, H. Kockar, H. Kuru, T. Meydan, *Sensor Actuator. A: Phys.* **129** (2006) 184.
- [58] C. Rousse, P. Fricoteaux, *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 6046.
- [59] D. L. Grimmer, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 973.
- [60] S. D. Leith, S. Ramli, D. T. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1431.
- [61] F. Ebrahimi, H. Li, *Scr. Mater.* **55** (2006) 263.
- [62] Y.-M. Yeh, G.C. Tu, T.-H. Fang, *J. Alloys Compd.* **372** (2004) 224.
- [63] M. L. Trudeau, *Nanostruct. Mater.* **12** (1999) 55.
- [64] S. Hessami, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 3611.
- [65] M. Ramasubramanian, S. N. Popova, B. N. Popov, R. E. White, K. M. Yin, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2164.
- [66] W. Grande, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 675.
- [67] J. Vaes, J. Fransaer, J. P. Celis, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3718.
- [68] R. S. Larson, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) D427.
- [69] C. W. Su, F. J. He, H. Ju, Y. B. Zhang, E. L. Wang, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 6257.
- [70] K. Msellak, J.-P. Chopart, O. Jbara, O. Aaboubi, J. Amblard, *J. Magn. Magn. Mater.* **281** (2004) 295.
- [71] C. D. Lokhande, S. S. Kulkarni, R. S. Mane, O.-S. Joo, S.-H. Han, *Ceramics International* **37** (2011) 3357.
- [72] F. Giro, K. Bedner, C. Dhum, J. E. Hoffmann, S. P. Heussler, L. Jian, U. Kirsch, H. O. Moser, M. Saumer, *Microsyst. Technol.* **14** (2008) 1111.
- [73] G. H. Cockett, E. S. Spencer-Timms, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 906.
- [74] W. D. Doyle, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1441.
- [75] J. M. Lommel, R. Girard, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1423.
- [76] E. Beltowska-Lehman, A. Riesekampf, *Thin Solid Films* **71** (1980) 129.
- [77] J. Gong, S. Riemer, A. Morrone, V. Venkatasamy, M. Kautzky, I. Tabakovic, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) D447.
- [78] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradec, P. R. Norton, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 7595.
- [79] A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, L. Péter, *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 1289.

- [80] M. Ishikawa, H. Enomoto, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **31** (1980) 545.
- [81] J. R. Roos, J. P. Celis, C. Buelens, D. Goris, *Proc. Metall.* **3** (1984) 177.
- [82] R. Orinakova, A. Turona, D. Kladekova, M. Galova, R. M. Smith, *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006) 957.
- [83] I. Mizushima, M. Chikazawa, T. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1978.
- [84] T. A. Green, A. E. Russel, S. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 875.
- [85] S. Roy, M. Matlosz, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1509.
- [86] E. Gómez, S. Pané, E. Vallés, *Electrochim. Acta* **51** (2005) 146.
- [87] A. Ollivier, L. Muhr, S. Delbos, P. P. Grand, M. Matlosz, E. Chassaing, *J. Appl. Electrochem.* **39** (2009) 2337.
- [88] A. Lozano-Morales, J. Podlaha, *J. Appl. Electrochem.* **38** (2008) 1707.
- [89] Xinwei Cui, Weifeng Wei, Haifeng Liu, Weixing Chen, *Electrochim. Acta* **54** (2008) 415.
- [90] Xinwei Cui, Weixing Chen, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) K133.
- [91] I. Casella; M. Gatta, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) B465.
- [92] A. Bartók, *Kísérletek elektrolitikusan előállított spinszelep rendszer létrehozására. Diplomamunka, ELTE TTK, Budapest* (2008)
- [93] S. S. Abd El-Rehim, S. M. Abd-El Wahaab, O. M. Abdella, *Surface Technology*, **21** (1984) 245.
- [94] D. P. Zosimovich, N. E. Nechayeva, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. R.S.R.*, (1958) 1075.
- [95] R. Dambel, T. Rama Char, *Plating East Orange, N J*, **59** (1972) 1145.
- [96] D. McGraw, J. P. Spenard, C. L. Faust, *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, **43** (1956) 209.
- [97] N. T. Kudryavtsev, K. M. Tyntina, N. Chyong, N. Lien, V. Bogdanovskaya, *Zashch. Met.*, **4** (1968) 707.
- [98] U. Lacnjevac, B. M. Jovic, V. D. Jovic, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) D310.
- [99] R. Mildenerberger, *Diploma Thesis*, Saarbrücken, Germany, (1994)
- [100] A. E. Davies, *Trans. Inst. Met. Finish.* **31** (1954) 401.
- [101] H. Dubois, *Oberfl.-Surf.* **12** (1971) 24A
- [102] S. A. M. Refaey, F. Taha, T. H. A. Hasanin, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 2942.
- [103] T. Biestek, S. Safarzynnski, W. Riesenkauf, W. Okurowski, in *Proc. of Seminar on "Protective Coatings," Inst. of Prec. Mechanics, Warsaw* (1997)
- [104] W. Riesenkauf, T. Biestek, J. Morgiel, W. Lasocha, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 4633.
- [105] C. A. Ross, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 159.
- [106] Y. Hayashi, C. G. Lee, B. H. Koo, T. Sato, M. Arita, M. Masuda, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (2004) 1658.
- [107] I. Bakonyi, L. Péter, *Progr. Mater. Sci.* **55** (2010) 107.

- [108] E. Bertel, N. Memmel, *Appl. Phys. A* **63** (1996) 523.
- [109] S. M. Amir, M. Gupta, A. Gupta, *J. Alloy. Comp.* **522** (2012) 9.
- [110] M. Marszałek, A. Polit, V. Tokman, Y. Zabala, I. Protsenko, *Surf. Sci.* **601** (2007) 4454.
- [111] M. Kamiko, H. Chihaya, W. Sugimoto, J.-H. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2265.
- [112] J. Ferron, L. Gomez, J. M. Gallego, J. Camarero, J. E. Prieto, V. Cros, A. De Parga, J. J. De Miguel, R. Miranda, *Surf. Sci.* **459** (2000) 135.
- [113] B. L. Brennan, L. Peterson, R. L. White, B. M. Clemens, *Physica B* **336** (2003) 157.
- [114] L. Gómez, J. Ferrón, *Phys. Rev. B*, **64**, (2001) 033409.
- [115] D. X. Yang, B. Shashishekar, H. D. Chopra, P.J. Chen, W.F. Egelhoff, *J. App. Phys.*, **89** (2001) 7121.
- [116] Harsh Deep Chopra, D. X. Yang, P. J. Chen, W. F. Egelhoff, Jr., *Phys. Rev. B* **65** (2002) Article 094433.
- [117] Yukai An, Hongdi Zhang, Bo Dai, Zhenhong Mai, Jianwang Cai, Zhonghua Wu, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 023516.
- [118] W. F. Egelhoff, P. J. Chen, C. J. Powell, M. D. Stiles, R. D. McMichael, C. L. Lin, J. M. Sivertsen, J. H. Judy, K. Takano, A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 5183.
- [119] M. Kamiko, A. Nakamura, K. Aotani, R. Yamamoto, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2009) 1257.
- [120] M. Kamiko, H. Chihaya, W. Sugimoto, R. Yamamoto, S. Oh, J. Xu, I. Kojima, *Surf. Rev. Lett.*, **13** (2006) 201.
- [121] T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Plus Updates on CD-ROM*, ASM International, Ohio, USA (1996)
- [122] St. Rashkov, Ts. Dobrev, Z. Noncheva, Y. Stefanov, B. Rashkova, M. Petrova, *Hydrometallurgy* **52** (1999) 223.
- [123] A. N. Nikoloski, M. J. Nicol, *Mineral Processing and Extractive Metall.* **31** (2010) 30.
- [124] C. Z. Yao, H. X. Ma, X. S. Zhang, L. X. Meng, L. P. Zhao, L. Tai, Y. C. Wang, Q. J. Gong, Y. X. Tong, *J. Solid State Electrochem.* **15** (2011) 1193.
- [125] G. B. Ji, S. L. Tang, B. X. Gu, Y. W. Du, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 8862.
- [126] G. B. Ji, W. Chen, S. L. Tang, B. X. Gu, Z. Li, Y.W. Du, *Solid State Commun.* **130** (2004) 541.
- [127] R. Lovics, V. Takáts, A. Csik, G. Langer, K. Vad, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain, (2010)
- [128] A. Csik, K. Vad, G. A. Langer, G. L. Katona, E. Tóth-Kádár, L. Péter *Vacuum* **84** (2010) 141.

- [129] I. Bakonyi, E. Simon, L. Péter: *Mágneses ellenállás ferromágneses fémekben és mágneses nanoszerkezetekben*, Fizikai szemle, 2008/3
- [130] W. Thomson, *Proc. R. Soc. London* **8**, (1857) 546.
- [131] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading (1972)
- [132] B.J. Hickey, M.A. Howson, S.O. Musa, N. Wiser, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 667.
- [133] N. Wiser, *J. Magn. Magn. Mater.* **159** (1996) 119.
- [134] N. Wiser, *Philos. Mag. B* **77** (1998) 1263
- [135] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Magnetic Materials*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New York, USA (2009)
- [136] I. Bakonyi, L. Péter, Z. Rolik, K. Kiss-Szabó, Z. Kupay, J. Tóth, L. F. Kiss, J. Pádár, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 054427.
- [137] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, 4., 5., 6., és 8. fejezet, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2010),
- [138] M. Alper, K. Attenborough, R. Hart, S.J. Lane, D.S. Lashmore, C. Younes, W. S. Schwarzacher; *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2144.
- [139] W. Schwarzacher, D.S. Lashmore, *IEEE Trans. Magn.* **32**, (1996) 3133.
- [140] Á. Cziráki, I. Geröcs, B. Fogarassy, B. Arnold, M. Reibold, K. Wetzig et al., *Z. Metallkde.* **88** (1997) 781.
- [141] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim (1996)
- [142] M. Uhlemann, A. Gebert, M. Herrich, A. Krause, A. Cziráki, L. Schultz, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3005.
- [143] S. K. J. Lenczowski, C. Schönenberger, M. A. M. Gijs, W. J. M. de Jonge, *J. Magn. Magn. Mater.* **148** (1995) 455.
- [144] E. Chassaing, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C690.
- [145] L. Péter, Z. Kupay, Á. Cziráki, J. Pádár, J. Tóth, I. Bakonyi, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 10867.
- [146] M. Alper, W. Schwarzacher, S. J. Lane, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 2346.
- [147] D. S. Lashmore, M. P. Dariel, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 1218.
- [148] E. Tóth-Kádár, L. Péter, T. Becsei, J. Tóth, L. Pogány, T. Tarnóczi, et al., *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3311.
- [149] S. Z. Hua, L. Salamanca-Riba, L. H. Bennett, L. J. Swartzendruber, R. D. McMichael, D. S. Lashmore, *Scripta Met. Mater.* **33** (1995) 1643.
- [150] P. Gupta, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, S. Chaudhary, *Phys. Stat. Sol. (a)* **204** (2007) 2453.

- [151] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice-Hall Inc., New Jersey (2001)
- [152] U. Lacnjevac, B. M. Jovic, V. M. Maksimovic, V. D. Jovic, *J. Appl. Electrochem.* **40** (2010) 701.
- [153] I. Tabakovic, S. Riemer, R. Kvitek, P. Jallen, V. Inturi, *Electrochemical Society Proceedings* **29** (2000) 253.
- [154] W. B. Teo, K. Hirokawa, *Surf. Interface Anal.* **11** (1988) 533.
- [155] I. Kazeminezhad, H. J. Blythe, W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1014.
- [156] I. Kazeminezhad, W. Schwarzacher, *J. Magn. Magn. Mater* **226** (2001) 1650.
- [157] I. Kazeminezhad, W. Schwarzacher, *J. Magn. Magn. Mater* **240** (2002) 467.
- [158] I. Kazeminezhad, W. Schwarzacher, *J. Solid. State. Electrochem* **8** (2004) 187.
- [159] U. S. Mohanty, B. C. Tripathy, P. Singh, S. C. Das, *J. Electroanal. Chem.* **566** (2004) 47.
- [160] U. S. Mohanty, B. C. Tripathy, P. Singh, *J. Electroanal. Chem.* **526** (2002) 63.
- [161] M. M. Ahadian, A. Irajizad, E. Nouri, M. Ranjbar, A. Dolati, *J. Alloy Comp* **443** (2007) 81.
- [162] M. Ranjbar, M. M. Ahadian, A. Irajizad, A. Dolati, *Mat Sci Eng B* **127** (2006) 17.
- [163] J. García-Torres, L. Péter, Á. Révész, L. Pogány, I. Bakonyi, *Thin Solid Films* **517** (2009) 6081.
- [164] A. Gündel, E. Chassaing, J. E. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5257.
- [165] J. R. Vilche, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* **32** (1987) 1567.
- [166] J. C. Farmer, R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 39.
- [167] R. H. Muller, J. C. Farmer, *Surf. Sci.* **135** (1983) 521.
- [168] H. Siegenthaler, K. Jüttner, *J. Electroanal. Chem.* **163**
- [169] T. Spassov, L. Lyubenova, Y. Liu, S. Bliznakov, M. Spassova, N. Dimitrov, *J. Alloys. Compd.* **478** (2009) 232.
- [170] I. McCue, J. Snyder, X. Li, Q. Chen, K. Sieradzki, J. Erlebacher, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) Article 225503(1-5).
- [171] K. Sieradzki, N. Dimitrov, D. Movrin, C. McCall, N. Vasiljevic, J. Erlebacher, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) B370.
- [172] C. Michaelsen, *Philos. Mag. A* **72** (1995) 813.
- [173] T. R. McGuire, R. I. Potter, *IEEE Trans. Magn.* **11** (1975) 1018.
- [174] T. R. McGuire, W. D. Grobman, D. E. Eastman, *AIP Conf. Proc.* **18** (1974) 903.
- [175] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1986)